BROWN LeMAY BURSTEN MURPHY WOODWARD

DECIMOSEGUNDA EDICIÓN

QUÍMICA

LA CIENCIA CENTRAL

ALWAYS LEARNING

PEARSON

Tabla periódica de los elementos

Grupo principal elementos representativos (1A–2A) — Metales de transición (3B–2B) — Grupo principal elementos representativos (3A–8A)

Metales | Metaloides | No metales

	1A[a] 1	2A 2	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8	8B 9	8B 10	1B 11	2B 12	3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1	1 **H** 1.00794																	2 **He** 4.002602
2	3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.012182											5 **B** 10.811	6 **C** 12.0107	7 **N** 14.0067	8 **O** 15.9994	9 **F** 18.9984032	10 **Ne** 20.1797
3	11 **Na** 22.989770	12 **Mg** 24.3050											13 **Al** 26.981538	14 **Si** 28.0855	15 **P** 30.973761	16 **S** 32.065	17 **Cl** 35.453	18 **Ar** 39.948
4	19 **K** 39.0983	20 **Ca** 40.078	21 **Sc** 44.955910	22 **Ti** 47.867	23 **V** 50.9415	24 **Cr** 51.9961	25 **Mn** 54.938049	26 **Fe** 55.845	27 **Co** 58.933200	28 **Ni** 58.6934	29 **Cu** 63.546	30 **Zn** 65.39	31 **Ga** 69.723	32 **Ge** 72.64	33 **As** 74.92160	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.904	36 **Kr** 83.80
5	37 **Rb** 85.4678	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.90585	40 **Zr** 91.224	41 **Nb** 92.90638	42 **Mo** 95.94	43 **Tc** [98]	44 **Ru** 101.07	45 **Rh** 102.90550	46 **Pd** 106.42	47 **Ag** 107.8682	48 **Cd** 112.411	49 **In** 114.818	50 **Sn** 118.710	51 **Sb** 121.760	52 **Te** 127.60	53 **I** 126.90447	54 **Xe** 131.293
6	55 **Cs** 132.90545	56 **Ba** 137.327	71 **Lu** 174.967	72 **Hf** 178.49	73 **Ta** 180.9479	74 **W** 183.84	75 **Re** 186.207	76 **Os** 190.23	77 **Ir** 192.217	78 **Pt** 195.078	79 **Au** 196.96655	80 **Hg** 200.59	81 **Tl** 204.3833	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 208.98038	84 **Po** [208.98]	85 **At** [209.99]	86 **Rn** [222.02]
7	87 **Fr** [223.02]	88 **Ra** [226.03]	103 **Lr** [262.11]	104 **Rf** [261.11]	105 **Db** [262.11]	106 **Sg** [266.12]	107 **Bh** [264.12]	108 **Hs** [269.13]	109 **Mt** [268.14]	110 **Ds** [281.15]	111 **Rg** [272.15]	112 **Cn** [285]	113 [284]	114 [289]	115 [288]	116 [292]	117 ** [294]	118 [294]

Serie de los lantánidos	57 **La** 138.9055	58 **Ce** 140.116	59 **Pr** 140.90765	60 **Nd** 144.24	61 **Pm** [145]	62 **Sm** 150.36	63 **Eu** 151.964	64 **Gd** 157.25	65 **Tb** 158.92534	66 **Dy** 162.50	67 **Ho** 164.93032	68 **Er** 167.259	69 **Tm** 168.93421	70 **Yb** 173.04
Serie de los actínidos	89 **Ac** [227.03]	90 **Th** 232.0381	91 **Pa** 231.03588	92 **U** 238.02891	93 **Np** [237.05]	94 **Pu** [244.06]	95 **Am** [243.06]	96 **Cm** [247.07]	97 **Bk** [247.07]	98 **Cf** [251.08]	99 **Es** [252.08]	100 **Fm** [257.10]	101 **Md** [258.10]	102 **No** [259.10]

[a] Las leyendas que se muestran arriba (1A, 2A, etcétera) son de uso común en Estados Unidos; las que se muestran abajo (1, 2, etcétera) son las recomendadas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

Los nombres y símbolos de los elementos 113 en adelante todavía no se han determinado.

Las masas atómicas entre corchetes corresponden a la masa del isótopo más longevo o importante de los isótopos radiactivos.

Se puede obtener más información en http://www.webelements.com

** Descubierto en 2010. Actualmente, el elemento 117 está en proceso de revisión en la IUPAC.

Lista de elementos con sus símbolos y masas atómicas

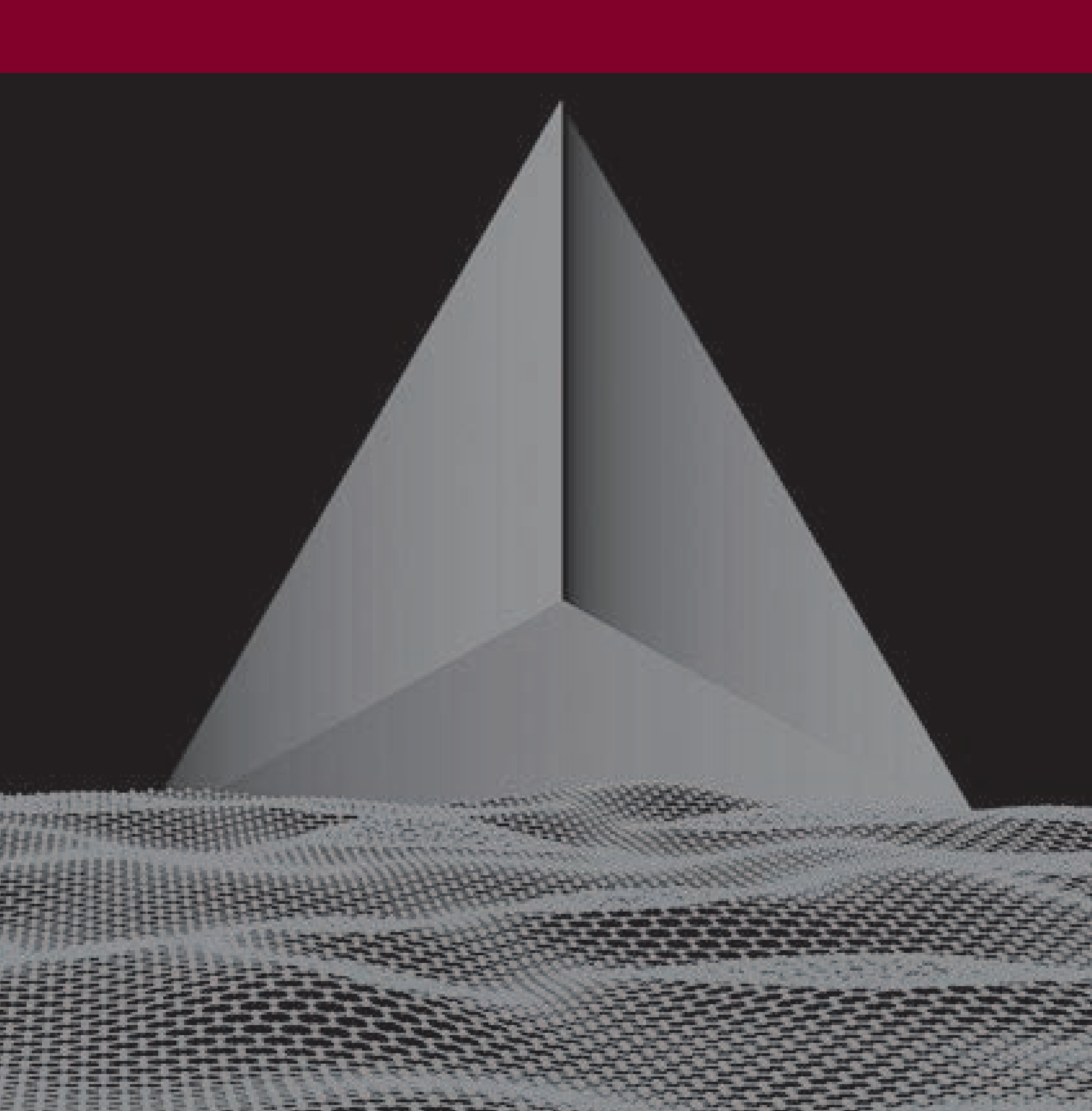
Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica
Actinio	Ac	89	227.03[a]	Hafnio	Hf	72	178.49	Radón	Rn	86	222.02[a]
Aluminio	Al	13	26.981538	Hasio	Hs	108	269.13[a]	Renio	Re	75	186.207[a]
Americio	Am	95	243.06[a]	Helio	He	2	4.002602[a]	Rodio	Rh	45	102.90550
Antimonio	Sb	51	121.760	Holmio	Ho	67	164.93032	Roentgenio	Rg	111	272.15[a]
Argón	Ar	18	39.948	Hidrógeno	H	1	1.00794	Rubidio	Rb	37	85.4678
Arsénico	As	33	74.92160	Indio	In	49	114.818	Rutenio	Ru	44	101.07
Astato	At	85	209.99[a]	Yodo	I	53	126.90447	Rutherfordio	Rf	104	261.11[a]
Bario	Ba	56	137.327	Iridio	Ir	77	192.217	Samario	Sm	62	150.36
Berkelio	Bk	97	247.07[a]	Hierro	Fe	26	55.845	Escandio	Sc	21	44.955910
Berilio	Be	4	9.012182	Criptón	Kr	36	83.80	Seaborgio	Sg	106	266[a]
Bismuto	Bi	83	208.98038	Lantano	La	57	138.9055	Selenio	Se	34	78.96
Bohrio	Bh	107	264.12[a]	Lawrencio	Lr	103	262.11[a]	Silicio	Si	14	28.0855
Boro	B	5	10.811	Plomo	Pb	82	207.2	Plata	Ag	47	107.8682
Bromo	Br	35	79.904	Litio	Li	3	6.941	Sodio	Na	11	22.989770
Cadmio	Cd	48	112.411	Lutecio	Lu	71	174.967	Estroncio	Sr	38	87.62
Calcio	Ca	20	40.078	Magnesio	Mg	12	24.3050	Azufre	S	16	32.065
Californio	Cf	98	251.08[a]	Manganeso	Mn	25	54.938049	Tantalio	Ta	73	180.9479
Carbono	C	6	12.0107	Meitnerio	Mt	109	268.14[a]	Tecnecio	Tc	43	98[a]
Cerio	Ce	58	140.116	Mendelevio	Md	101	258.10[a]	Telurio	Te	52	127.60
Cesio	Cs	55	132.90545	Mercurio	Hg	80	200.59	Terbio	Tb	65	158.92534
Cloro	Cl	17	35.453	Molibdeno	Mo	42	95.94	Talio	Tl	81	204.3833
Cromo	Cr	24	51.9961	Neodimio	Nd	60	144.24	Torio	Th	90	232.0381
Cobalto	Co	27	58.933200	Neón	Ne	10	20.1797	Tulio	Tm	69	168.93421
Copernicio	Cn	112	285	Neptunio	Np	93	237.05[a]	Estaño	Sn	50	118.710
Cobre	Cu	29	63.546	Níquel	Ni	28	58.6934	Titanio	Ti	22	47.867
Curio	Cm	96	247.07[a]	Niobio	Nb	41	92.90638	Tungsteno	W	74	183.84
Darmstadio	Ds	110	281.15[a]	Nitrógeno	N	7	14.0067	Uranio	U	92	238.02891
Dubnio	Db	105	262.11[a]	Nobelio	No	102	259.10[a]	Vanadio	V	23	50.9415
Disprosio	Dy	66	162.50	Osmio	Os	76	190.23	Xenón	Xe	54	131.293
Einstenio	Es	99	252.08[a]	Oxígeno	O	8	15.9994	Iterbio	Yb	70	173.04
Erbio	Er	68	167.259	Paladio	Pd	46	106.42	Itrio	Y	39	88.90585
Europio	Eu	63	151.964	Fósforo	P	15	30.973761	Zinc	Zn	30	65.39
Fermio	Fm	100	257.10[a]	Platino	Pt	78	195.078	Circonio	Zr	40	91.224
Flúor	F	9	18.9984032	Plutonio	Pu	94	244.06[a]	*[b]		113	284[a]
Francio	Fr	87	223.02[a]	Polonio	Po	84	208.98[a]	*[b]		114	289[a]
Gadolinio	Gd	64	157.25	Potasio	K	19	39.0983	*[b]		115	288[a]
Galio	Ga	31	69.723	Praseodimio	Pr	59	140.90765	*[b]		116	292[a]
Germanio	Ge	32	72.64	Prometio	Pm	61	145[a]	*[b]		117	294[a]
Oro	Au	79	196.96655	Protactinio	Pa	91	231.03588	*[b]		118	294[a]
				Radio	Ra	88	226.03[a]				

[a]Masa del isótopo más longevo o importante.
[b]Los nombres de los elementos del 113 en adelante todavía no se determinan.

DECIMOSEGUNDA EDICIÓN

QUÍMICA

LA CIENCIA CENTRAL





THEODORE L. BROWN
University of Illinois at Urbana-Champaign

H. EUGENE LEMAY, JR.
University of Nevada, Reno

CATHERINE J. MURPHY
University of Illinois at Urbana-Champaign

BRUCE E. BURSTEN
University of Tennessee, Knoxville

PATRICK M. WOODWARD
The Ohio State University

Traducción
Ana Elizabeth García Hernández
Traductora especialista en Ciencias

Revisión técnica

Alberto Rojas Hernández
Área de Química analítica
Jesús Alejandro López Gaona
Margarita Viniegra Ramírez
Nancy Coromoto Martín Guaregua
Patricia Villamil Aguilar
Área de Catálisis
Juan Marcos Esparza Schulz
Área de Fisicoquímica de superficies
Departamento de Química
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa
México

Araceli Florido Segoviano
María del Consuelo Valenzuela Arellano
Departamento de Ciencias básicas
Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores
de Monterrey, Campus Querétaro
México



Datos de catalogación bibliográfica

BROWN, THEODORE L.; LeMAY JR., H. EUGENE; BURSTEN, BRUCE E.; MURPHY, CATHERINE J.; WOODWARD, PATRICK M.
Química, la ciencia central
Decimosegunda edición
PEARSON EDUCACIÓN, México, 2014
ISBN: 978-607-32-2237-2
Área: Ciencias
Formato: 21.5 × 27.5 cm Páginas: 1200

Edición en español

Dirección general:	Philip De la Vega
Dirección Educación Superior:	Mario Contreras
Editora sponsor:	Gabriela López Ballesteros e-mail: gabriela.lopezballesteros@pearson.com
Editor de desarrollo:	Felipe Hernández Carrasco
Supervisor de Producción:	José D. Hernández Garduño
Gerencia Editorial Educación Superior Latinoamérica:	Marisa de Anta

DÉCIMO SEGUNDA EDICIÓN, 2014

Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana. Reg. núm. 1031.

ISBN VERSIÓN IMPRESA: 978-607-32-2237-2
ISBN VERSIÓN E-BOOK: 978-607-32-2235-8
ISBN E-CHAPTER: 978-607-32-2236-5

Impreso en México. *Printed in Mexico.*
1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 - 17 16 15 14

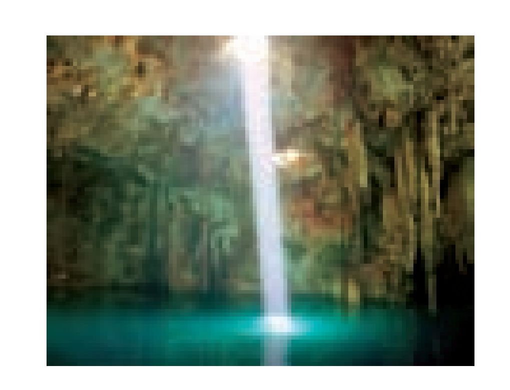


A nuestros alumnos,
cuyo entusiasmo y curiosidad
a menudo nos inspiran,
y cuyas preguntas y sugerencias
en ocasiones son fuente de aprendizaje para nosotros.

CONTENIDO BREVE

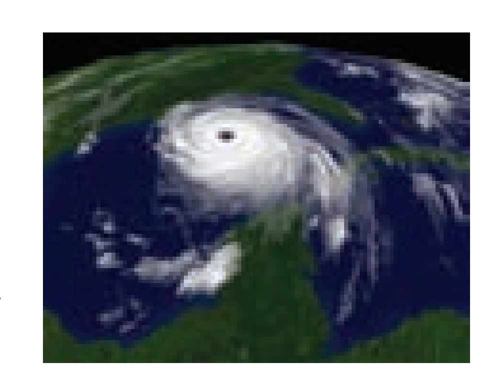
CONTENIDO













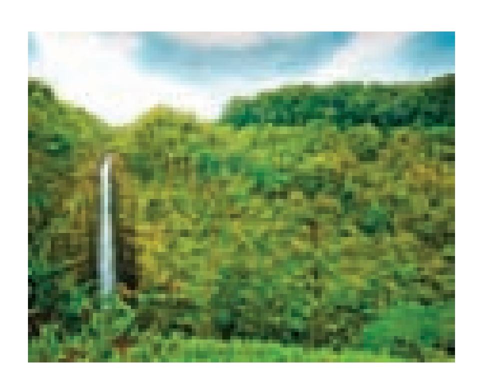


13 PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES 512



14 CINÉTICA QUÍMICA 556





18 QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE 748

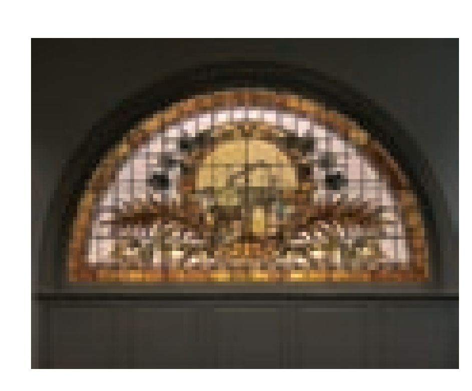


19 TERMO-DINÁMICA QUÍMICA 784



22 QUÍMICA DE LOS NO METALES 916







Apéndices

APLICACIONES Y ENSAYOS DE QUÍMICA

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

UNA MIRADA DE CERCA

LA QUÍMICA Y LA VIDA

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

PREFACIO

AL PROFESOR

Filosofía

La portada de esta nueva edición de *Química, la ciencia central* cuenta con una llamativa ilustración de la estructura del grafeno, una forma recientemente descubierta del carbono. Al comenzar la preparación de la edición anterior en 2006, el grafeno de una sola capa era prácticamente desconocido. Las extraordinarias propiedades del grafeno y su potencial para futuras aplicaciones ya han dado lugar a un Premio Nobel. La comprensión de la estructura del grafeno y de muchas de sus propiedades está dentro del alcance de un estudiante universitario de química general. A través de ejemplos como este, es posible constatar que la química es una ciencia dinámica en continuo desarrollo. Una nueva investigación conduce a novedosas aplicaciones en otros campos de la ciencia y en la tecnología. Además, las preocupaciones medioambientales y económicas generan cambios en el lugar que ocupa la química en la sociedad. Nuestro libro de texto refleja este carácter dinámico y cambiante. Esperamos que también transmita la emoción que experimentan los científicos al realizar nuevos descubrimientos que contribuyen a nuestra comprensión del mundo físico.

Constantemente se desarrollan nuevas ideas sobre cómo enseñar química, y muchas de ellas se reflejan en la forma como se organiza nuestro libro de texto y en la presentación de los temas. Esta edición incorpora una serie de nuevas metodologías para ayudar a los estudiantes, entre las que destacan el uso de Internet, las herramientas informáticas en el aula basadas en las herramientas web, particularmente MasteringChemistry®, y medios más efectivos para realizar exámenes.

Como autores, deseamos que este texto sea una herramienta central, indispensable para el aprendizaje de los estudiantes. Se trata de un libro que se puede llevar a todas partes y utilizarse en cualquier momento; es una obra de referencia que pone en manos de los estudiantes la posibilidad de obtener la información necesaria para el aprendizaje, el desarrollo de habilidades y la preparación de exámenes. Al mismo tiempo, el texto ofrece las bases de la química moderna necesarias para satisfacer los intereses profesionales de los estudiantes y, en su caso, para la preparación con vistas a tomar cursos de química avanzada.

Un texto que pretenda ser eficaz como apoyo para el docente debe estar dirigido a los estudiantes. Hicimos nuestro mejor esfuerzo para mantener nuestra redacción clara e interesante, y para hacer un libro atractivo y bien ilustrado. El libro cuenta con numerosos recursos para ayudar a los estudiantes, incluyendo descripciones de estrategias de resolución de problemas cuidadosamente distribuidas. En conjunto, los autores tenemos muchos años de experiencia docente. Esperamos que esto sea evidente en nuestro ritmo de exposición, en la elección de ejemplos y materiales de estudio, y en las herramientas de motivación que hemos empleado. Creemos que los estudiantes se sienten más entusiasmados por aprender química cuando valoran la importancia que tiene esta ciencia para lograr sus propias metas y satisfacer sus intereses; por eso, hemos destacado muchas aplicaciones importantes de la química en la vida cotidiana. Esperamos que este material sea de gran utilidad para el docente.

Un libro de texto es útil para los estudiantes en la medida en que el profesor lo permite. Este libro cuenta con diversas características que ayudarán a los alumnos a aprender y que los guiarán conforme adquieran tanto la comprensión conceptual como las habilidades para resolver problemas. Sin embargo, el texto y los materiales complementarios previstos para apoyar su uso deben trabajar en conjunto con usted, el profesor. Aquí hay mucho material a disposición de los estudiantes, demasiado para que sea asimilado por cualquier alumno. Usted será la guía para el mejor uso del libro. Solo con su ayuda activa, los estudiantes podrán utilizar más eficazmente todo lo que ofrecen el libro y sus complementos. Desde luego, los estudiantes se preocupan por las calificaciones, y eso los motiva a que también se interesen en los temas y se preocupen por el aprendizaje. Por favor, considere que las secciones destacadas del libro mejorarán la apreciación del estudiante de química, como los recuadros de ***La química en acción*** y ***La química y la vida***, los cuales describen las repercusiones de la química en la vida moderna y su relación con los procesos de salud y de vida. Aprenda a utilizar amplios recursos disponibles de Internet, y solicite a sus alumnos que los empleen. Preste más atención a la comprensión conceptual y haga menos énfasis en la solución algorítmica de problemas.

¿Qué hay de nuevo en esta edición?

Se realizaron muchos y grandes cambios en la producción de esta decimosegunda edición. Se revisaron las ilustraciones de todo el libro, y se introdujeron nuevas características relacionadas con la presentación gráfica.

- Casi todas las figuras en el libro sufrieron algunas modificaciones, y se reformaron por completo cientos de figuras.
- Se hizo un esfuerzo sistemático para ubicar directamente en las figuras la información que en ediciones anteriores aparecía en los pies de figura.
- Se utilizaron ampliamente leyendas explicativas en las figuras para guiar al estudiante en la comprensión del trabajo de diseño.
- En varios lugares importantes, se modificaron las ilustraciones para transmitir la idea de progresión en el tiempo, como en las reacciones. Véase, por ejemplo, las figuras 4.4 y 14.27.
- Se emplearon nuevos diseños para integrar más estrechamente los materiales fotográficos en figuras que transmiten principios químicos, como la figura 2.21.
- Se agregó una nueva sección titulada **IMAGINE** a aproximadamente el 40% de las figuras. Esta característica plantea al estudiante una pregunta que podrá contestar al examinar la figura. Tal ejercicio comprueba si el estudiante observó con cuidado la figura y entiende su mensaje principal. Las respuestas a las preguntas **IMAGINE** se presentan en la parte final del texto.
- Se agregaron nuevos ejercicios al final de cada capítulo, y muchos de los que se tomaron de la decimoprimera edición se revisaron de manera significativa. Los resultados de los análisis de las respuestas de los estudiantes a MasteringChemistry, el programa de tareas en línea vinculado con el libro, se utilizaron para eliminar preguntas que no parecían funcionar plenamente y para evaluar el grado en que los profesores utilizan los materiales incluidos al final de los capítulos. Con base en estos análisis, se revisaron o se eliminaron muchos ejercicios.
- Se rediseñaron las introducciones a los capítulos para mejorar la descripción de los objetivos del capítulo y su contenido.
- La presentación de orbitales híbridos en el capítulo 9 y en otros lugares se rescribió para limitar el tratamiento de los orbitales *s* y *p*, con base en el trabajo teórico que indica que la participación del orbital *d* en la hibridación no es significativo.
- El tratamiento de fases condensadas, líquidos y sólidos, se reorganizó en dos capítulos que contienen mucho material nuevo. El capítulo 11 se ocupa de los líquidos y las fuerzas intermoleculares, mientras que el capítulo 12 analiza los sólidos a partir de los conceptos básicos de estructuras cristalinas y cubre una amplia gama de materiales (incluyendo metales, semiconductores, polímeros y nanomateriales) de manera coherente.
- El capítulo 18, Química del medio ambiente, se revisó sustancialmente para centrarse en los efectos de las actividades humanas en la atmósfera terrestre y en los cuerpos de agua, y para ampliar la cobertura de la iniciativa de la química verde.
- El estudio de los metales, que corresponde al capítulo 23 de la decimoprimera edición, se reorganizó y se amplió. La estructura y el enlace de metales y aleaciones ahora se estudian en el capítulo 12 (Sólidos y nuevos materiales). Algunas otras partes del capítulo 23 se combinaron con material del capítulo 24 de la decimoprimera edición para formar un nuevo capítulo, titulado Metales de transición y la química de coordinación. Se eliminó el material que cubría la presentación y producción de los metales que no era ampliamente utilizado por los profesores.

En todo el libro, se mejoró la redacción para reforzar la claridad y el flujo de ideas, sin sacrificar la concisión ni la brevedad. Así, a pesar de la adición de nuevas características, la extensión del texto no cambió de forma significativa.

Organización y contenidos

Los cinco primeros capítulos dan una visión macroscópica y fenomenológica de la química. Los conceptos básicos introducidos, tales como nomenclatura, estequiometría y termoquímica, ofrecen las bases necesarias para muchos experimentos de laboratorio que por lo regular se realizan en química general. Creemos que una introducción temprana a la termo-

química es deseable, debido a que gran parte de nuestra comprensión de los procesos químicos se basa en consideraciones de cambios de energía. La termoquímica también es importante cuando llegamos a un análisis de las entalpías de enlace. Creemos que hemos elaborado un enfoque eficaz y equilibrado de la enseñanza de la termodinámica en la química general, al presentar a los estudiantes una introducción a algunos de los asuntos mundiales que inciden en la producción de energía y el consumo. No es fácil conducir a alguien por un sendero estrecho, tratando de enseñarle demasiados temas en un nivel especializado, al tiempo que se recurre a simplificaciones. En todo el libro se hace hincapié en impartir la comprensión *conceptual*, en lugar de tan solo presentar las ecuaciones en las que los estudiantes se limiten a sustituir números.

Los siguientes cuatro capítulos (del 6 al 9) se ocupan de la estructura electrónica y de los enlaces. Optamos por mantener nuestra presentación de los orbitales atómicos. Para estudiantes más avanzados, los recuadros ***Una mirada de cerca*** de los capítulos 6 y 9 se refieren a funciones de probabilidad radial y a las fases de orbitales. Nuestro enfoque al colocar este último análisis en un recuadro de "Una mirada de cerca" del capítulo 9 permite la opción de incluir el tema, o bien, prescindir de él. En el tratamiento de dicho tema y otros en los capítulos 7 y 9, se mejoraron sustancialmente las figuras adjuntas para transmitir más eficazmente sus mensajes centrales.

Más adelante (en los capítulos 10 a 13), el enfoque del texto avanza al siguiente nivel de organización de la materia, al analizar los estados de esta. Los capítulos 10 y 11 se dedican al estudio de gases, líquidos y fuerzas intermoleculares, al igual que en las ediciones anteriores. Sin embargo, ahora el capítulo 12 está dedicado a los sólidos, presentando una perspectiva ampliada y más contemporánea de dicho estado, así como de los materiales modernos. Este cambio es pertinente, dada la importancia cada vez mayor de materiales de estado sólido en la energía solar, la iluminación y la electrónica. El capítulo 12 ofrece una oportunidad para mostrar cómo los conceptos abstractos de la química del enlace tienen efecto en las aplicaciones en el mundo real. La organización modular del capítulo permite adaptar su cobertura para centrarse en los materiales (semiconductores, polímeros, nanomateriales, etcétera) que sean más importantes para los alumnos y los intereses del profesor. El capítulo 13 se refiere a la formación y las propiedades de las disoluciones, al igual que en la edición anterior.

Los siguientes capítulos examinan los factores que determinan la velocidad y el alcance de las reacciones químicas: cinética (capítulo 14), equilibrio (capítulos 15 a 17), termodinámica (capítulo 19) y electroquímica (capítulo 20). También se incluye un capítulo sobre la química del medio ambiente (capítulo 18), en el que los conceptos desarrollados en los capítulos anteriores se aplican al análisis de la atmósfera y la hidrosfera. Dicho capítulo se revisó para centrarse más en el impacto de las actividades humanas sobre el agua y la atmósfera terrestre, así como en la química verde.

Después un análisis de la química nuclear (capítulo 21), el libro incluye tres capítulos más. El capítulo 22, sobre no metales, se consolidó ligeramente a partir de la decimoprimera edición. El capítulo 23 ahora se ocupa de la química de los metales de transición, incluyendo los compuestos de coordinación, mientras que el último capítulo se refiere a la química de los compuestos orgánicos e incluye algunos temas elementales de bioquímica. Estos últimos cuatro capítulos se desarrollan de manera paralela y se pueden estudiar en cualquier orden.

Nuestra secuencia de capítulos supone una organización bastante habitual, pero reconocemos que no todos los profesores enseñan los temas en el orden preciso que hemos elegido. Por ello, nos aseguramos de que los profesores puedan realizar cambios comunes en la secuencia de enseñanza, sin pérdida de comprensión por parte de los estudiantes. En particular, muchos profesores prefieren impartir el tema de los gases (capítulo 10) después de estequiometría (capítulo 3), y no en conjunto con los estados de la materia. El capítulo de los gases se escribió para permitir este cambio *sin* interrupción en el flujo de material. También es posible tratar el balanceo de ecuaciones rédox (secciones 20.1 y 20.2) con antelación, inmediatamente después de la introducción de las reacciones rédox en la sección 4.4. Por último, algunos profesores prefieren cubrir el tema de la química orgánica (capítulo 24) justo después del tema de enlaces (capítulos 8 y 9). Esto también es un cambio que se puede implementar sin mayor problema.

Tratamos de que los estudiantes tengan un mayor contacto con la química orgánica e inorgánica descriptiva mediante la integración de ejemplos ubicados a lo largo de todo el libro. El lector encontrará más ejemplos pertinentes y relevantes de química "real" entrelazados en todos los capítulos, para ilustrar principios y aplicaciones. Desde luego, algunos capítulos tratan más directamente las propiedades "descriptivas" de los elementos y sus compuestos,

especialmente los capítulos 4, 7, 11, 18, 22, 23 y 24. También se incorpora química descriptiva orgánica e inorgánica en los ejercicios incluidos al final de los capítulos.

Cambios en esta edición

En la página xxvi se detallan los cambios realizados a lo largo de la nueva edición. Sin embargo, más allá de un mero listado, vale la pena detenerse en los objetivos generales que nos propusimos al diseñar la decimosegunda edición. ***Química, la ciencia central*** es una obra que tradicionalmente se ha valorado por la claridad de su redacción, su exactitud científica y su enfoque actual, sus sólidos ejercicios de final de cada capítulo, así como por su consistencia en el nivel de cobertura. Al realizar cambios, nos aseguramos de no poner en riesgo estas características. Por otro lado, también seguimos empleando un diseño claro en todo el libro.

El principal cambio sistemático en la nueva edición incluye el diseño de figuras. Es un hecho innegable que los estudiantes contemporáneos, en comparación con los de generaciones anteriores, se basan más en los materiales de aprendizaje visual; sin embargo, la parte artística de la mayoría de los libros de texto no ha evolucionado mucho. En la presente obra se cuidó mucho ese aspecto y, por otra parte, se incluye un mayor número de ilustraciones de moléculas. En esta edición, con la ayuda de un gran equipo de desarrollo editorial, se rediseñó una gran parte de las figuras con la finalidad de aumentar su potencial como herramientas de enseñanza. ¿Cómo podemos motivar a los alumnos a estudiar una figura, y cómo podemos ayudarles a aprender de ella? El primer paso es la incorporación de elementos que dirijan la atención a las características principales de la figura. El flujo de un importante aspecto hacia procesos ulteriores, en especial aquellos que implican el paso del tiempo, se enfatiza a través de nuevos diseños y mediante el uso de señales visuales y de texto, como en las figuras 2.15, 4.3, 4.9 y 14.17. Nuestro objetivo es lograr que el estudiante tenga una perspectiva más detallada y reflexiva, a través de un amplio uso de las leyendas explicativas y otros recursos. Una nueva sección titulada **IMAGINE**, análoga a los ejercicios de **PIÉNSELO UN POCO,** que aparecieron por primera vez en la décima edición, dirige la atención hacia las ilustraciones y brinda una oportunidad a los estudiantes para juzgar si realmente captan el contenido de la figura. También descubrimos formas nuevas y más eficaces para mostrar tendencias y relaciones en figuras que implican presentaciones de datos, como en las figuras 7.6, 8.8 y 8.15.

Al igual que en ediciones anteriores, la información general se presenta bajo el título ***A continuación***, al inicio de cada capítulo. A lo largo del libro se incluyen referencias cruzadas, que permiten al estudiante remitirse al material pertinente cubierto con anterioridad. Los ensayos titulados ***Estrategias en química***, los cuales asesoran a los alumnos en la resolución de problemas y los alientan a “pensar como químicos”, siguen siendo una característica importante. Las secciones **PIÉNSELO UN POCO**, que se introdujeron en la décima edición, han demostrado tener gran aceptación, por lo que hemos perfeccionado su uso. Estas preguntas informales y muy específicas dan a los estudiantes la oportunidad de poner a prueba su comprensión de los temas, conforme leen.

En esta edición se sigue haciendo hincapié en los ejercicios conceptuales presentados al final de los capítulos. La categoría de ejercicios de visualización de conceptos se conserva en esta edición. Tales ejercicios están diseñados para facilitar la comprensión de los conceptos a través del uso de modelos, gráficas y otros materiales visuales; preceden a los ejercicios regulares de fin de capítulo y se identifican en cada caso con el número de la sección del capítulo correspondiente. Los **EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN** brindan a los estudiantes la oportunidad de resolver problemas que combinan los conceptos de cada capítulo con los de capítulos anteriores. La importancia de la solución de un problema de integración se destaca en el **EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO**, con el cual termina cada capítulo a partir del capítulo 4. En general, incluimos más ejercicios conceptuales y nos aseguramos de que haya una buena representación de los ejercicios un tanto más difíciles, para así lograr una mejor combinación en cuanto a temática y nivel de dificultad. Los resultados del uso por parte de los estudiantes de MasteringChemistry nos permiten evaluar con mayor fiabilidad la eficacia de nuestros ejercicios de fin de capítulo y hacer cambios en consecuencia.

Nuevos ensayos en nuestras bien recibidas secciones ***La química en acción*** y ***La química y la vida*** hacen hincapié en los acontecimientos mundiales, descubrimientos científicos y avances médicos que se han producido desde la publicación de la decimoprimera edición. Conservamos nuestro enfoque en los aspectos positivos de la química, sin dejar de lado los problemas que surgen en un mundo donde cada vez prevalece más la tecnología. Nuestro objetivo es ayudar a los estudiantes a apreciar la perspectiva del mundo real de la química y cómo incide en sus vidas.

AL ESTUDIANTE

Nuestro objetivo al escribir ***Química, la ciencia central*, decimosegunda edición**, fue hacer una presentación moderna de la química. De hecho, su profesor nos contrató como autores para ayudarle a aprender química. Con base en los comentarios de los estudiantes y profesores que han utilizado este libro en sus ediciones anteriores, creemos que hemos hecho un buen trabajo. Desde luego, esperamos que el texto continúe evolucionando en futuras ediciones. Le invitamos a escribir para decirnos lo que le gusta del libro, de modo que sepamos en qué aspectos le hemos ayudado más. Además, nos gustaría aprender de las deficiencias para mejorar aún más el libro en la siguiente edición. Nuestras direcciones electrónicas se encuentran al final del prefacio.

Consejos para aprender y estudiar química

Aprender química requiere la asimilación de muchos conceptos y el desarrollo de habilidades analíticas. En este libro le ofrece numerosas herramientas que le ayudarán a tener éxito en ambas tareas. Para tener éxito en su curso de química, tendrá que desarrollar buenos hábitos de estudio. Los cursos de ciencias y, en particular, de química exigen diferentes habilidades de aprendizaje que otros tipos de cursos. Le ofrecemos los siguientes consejos para tener éxito en su estudio de la química:

¡No se atrase! A medida que el curso avanza, los nuevos temas se construirán con el material que ya se ha presentado. Si no se mantienen al corriente en su lectura y resolución de problemas, encontrará que es mucho más difícil seguir las clases y el análisis de los temas actuales. Los profesores experimentados saben que los estudiantes que leen las secciones pertinentes del libro *antes* de venir a una clase aprenden más y mantienen un mayor recuerdo del material. Atiborrarse de información justo antes de un examen ha demostrado ser un medio ineficaz para estudiar cualquier tema, incluida la química. Así que ya lo sabe. ¿Qué tan importante es para usted en este mundo competitivo una buena calificación en química?

Concéntrese en su estudio. La cantidad de información que se espera que aprenda a veces parece abrumadora. Es esencial reconocer los conceptos y las habilidades que son particularmente importantes. Preste atención a lo que su profesor enfatiza. Conforme trabaje con los **EJERCICIOS RESUELTOS** y las tareas, trate de ver en qué principios generales y habilidades se basan. Utilice la sección ***A continuación*** al inicio de cada capítulo para orientarse en relación con lo que es importante en cada capítulo. Una sola lectura de un capítulo no es suficiente para el éxito en el aprendizaje de los conceptos de los capítulos y en el desarrollo de las habilidades de resolución de problemas. Tendrá que repasar los materiales asignados más de una vez. No se salte las secciones **PIÉNSELO UN POCO** ni las preguntas bajo el título **IMAGINE**, como tampoco los **EJERCICIOS RESUELTOS** y los **EJERCICIOS DE PRÁCTICA**. Estos son sus guías que le indicarán si usted realmente está aprendiendo el material. Las **HABILIDADES CLAVE** y las **ECUACIONES CLAVE** al final del capítulo le ayudarán a enfocar su estudio.

Mantenga buenos apuntes de clase. Sus notas de clase llevarán un registro claro y conciso de lo que su profesor considera como el material más importante para aprender. Usar las notas de clase junto con este libro es la mejor manera de determinar qué material debe estudiar.

Revise los temas en el libro antes de asistir a la clase donde serán tratados. La revisión de un tema antes de una clase le facilitará la labor de tomar buenas notas. Primero lea las secciones ***A continuación*** y el **RESUMEN** de fin de capítulo y luego lea rápidamente el capítulo, saltándose los ejercicios resueltos y las secciones adicionales. Preste atención a los títulos de las secciones y apartados que dan una idea del alcance del tema. Trate de no pensar en que hay que aprender y entender todo de inmediato.

Después de clase, lea detenidamente los temas tratados. Al leer, preste atención a los conceptos presentados y a su aplicación en los ejercicios resueltos. Una vez que cree que entiende un ejercicio resuelto, compruebe su comprensión trabajando con el **EJERCICIO DE PRÁCTICA** que lo acompaña.

Aprenda el lenguaje de la química. Al estudiar química, se encontrará con muchas palabras nuevas. Es importante prestar atención a esos términos y conocer sus significados o las entidades a que se refieren. Saber identificar las sustancias químicas por sus nombres es una habilidad importante, ya que le ayudará a evitar errores en los exámenes. Por ejemplo, "cloro" y "cloruro" se refieren a sustancias muy diferentes.

Trate de resolver los ejercicios asignados de fin de cada capítulo. Trabajar los ejercicios seleccionados por el profesor brinda la práctica necesaria para recordar y usar las ideas esenciales del capítulo. Es imposible aprender con el solo hecho de observar; más bien, hay que convertirse en un participante. Sin embargo, si se queda detenido en un ejercicio, obtenga la ayuda de su profesor, su adjunto o un com-pañero. Invertir más de 20 minutos en un solo ejercicio no suele ser eficaz, a menos que se trate de uno particularmente difícil.

Utilice los recursos en línea. Algunas cosas son más fáciles de aprender por descubrimiento, y otras se muestran mejor en tres dimensiones. Si su profesor ha incluido MasteringChemistry con su libro, aproveche las herramientas únicas que le ofrece para obtener el máximo provecho del tiempo dedicado al estudio de la química.

El balance final es trabajar arduamente, estudiar con eficacia y utilizar las herramientas a su disposición, incluyendo este libro de texto. Queremos ayudarle a aprender más acerca del mundo de la química y a reconocer por qué la química es la ciencia central. Si realmente aprende química, podrá ser el alma de la fiesta, impresionar a sus amigos y padres, y… bueno, también aprobar el curso con una buena calificación.

AGRADECIMIENTOS A LA EDICIÓN EN ESPAÑOL

Pearson Educación agradece a los profesores usuarios de esta obra y a los centros de estudio, por su apoyo y retroalimentación, elementos fundamentales para esta nueva edición de Química, la ciencia central.

ARGENTINA

Universidad Argentina de la Empresa
Facultad de Ingeniería y Ciencias Exactas
Sebastián Oddone

Universidad Católica de La Plata
Facultad de Ingeniería
Daniel Gulo

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Farmacia y Bioquímica
Pablo Evelson
Susana Llesuy
Facultad de Ingeniería
María del Carmen Grande

Universidad Nacional Arturo Jauretche
Instituto de Ingeniería y Agronomía
Felipe J. Rodríguez Nieto
José Enrique Carrizo

Universidad Nacional de Avellaneda
Departamento de Ciencias Ambientales
Ricardo Serra
Departamento de Producción y Trabajo
Gregorio Glas

Universidad Nacional de Córdoba
Facultad de Ciencias Exactas
Gustavo L. Gudiño
Facultad de Ciencias Químicas
Osvaldo R. Cámara

Universidad Nacional de Cuyo
Susana Ruth Valdez

Universidad Nacional de General Sarmiento
Instituto de Ciencias
Anita Zalts
Diana L. Vullo
Javier Montserrat
Silvana A. Ramírez

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Ana González Baró
Beatriz Parajón Costa
Irma Lía Botto
Luis Gambaro
Sonia E. Ulic
Facultad de Ingeniería
Jorge Alberto Güida

Universidad Nacional de La Matanza
Facultad de Ingeniería
Liliana Aranibar

Universidad Nacional de Moreno
Departamento de Ciencias Aplicadas y Tecnología
Marcelo R. Tassara
Rubén Barragán

Universidad Nacional de Quilmes
Departamento de Ciencia y Tecnología
Florencia Mabel Rembado
Liliana Viera
María Alejandra Zinni
María Silvina Fornasari
Valeria Risso

Universidad Nacional de Villa María
Mariana Angélica Montenegro

Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional Avellaneda
Mario Antonio Arlia
Facultad Regional Avellaneda
Facultad Regional Buenos Aires
Ángel Rodolfo Zambrino
Facultad Regional Haedo
Isabel Weinberg
Facultad Regional La Plata
Gladys Machado

COSTA RICA

Instituto Tecnológico de Costa Rica
Rocío Selva Delgado
Walter Vargas Mena

Universidad Ciencias Médicas (UCIMED)
Gerardo Rodríguez Rodríguez

Universidad de Costa Rica
Cristian S. Campos Fernández
Heilen Arce Rojas
Patricia Guzmán Loría
Rolando Procupez
Universidad de Iberoamérica (UNIBE)
Marco Calvo Durán
Ricardo Calvo-Nigro

Universidad Latina
Jenncy Carazo Mesén
Lourdes Quesada Bermúdez
Máximo Lau Lariva

ESPAÑA

Universidad de Oviedo
Jorge Ruiz Encinar

MÉXICO

Distrito Federal

Universidad Iberoamericana
Ana Elena Sagues Ainciburu
Celia Margarita del Valle Méndez
Graciela Canseco M.
María Guadalupe Castañeda Ramos
Susana Ortiz de Elguea R.
Virginia Cervantes Nemer

Estado de México

Instituto Tecnológico de Tlalnepantla
Angélica Quintana Morales
Laura N. Palacios Grijalva

Tecnológico de Estudios Superiores de Coacalco
Alma Leticia Bautista Hernández
Melva Lizeth Flores Gil

Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
Eduardo Hernández Vera
Josefina Lortia Hernández
Jesús Armando Castellanos Torres
Leticia Vera Pérez
Víctor E. Vivanco Cid

Universidad Autónoma del Estado de México
Facultad de Ingeniería
Liliana Ávila Córdova
Facultad de Química
Enrique Osorio García
Guadalupe Mireya Maya López
Iván García Orozco

Universidad Nacional Autónoma de México
FES Cuautitlán C-1
Angélica María Lira Reyes
Berenice Gómez Zaleta
Edna Berenice Zúñiga Zarza
Gabriela Ponce Anguiano
Lidia Elena Ballesteros Hernández
Lizbeth Nayhelli Álvarez Castañeda
María Inés Nicolás Vázquez
María Lucía Morales Galicia
Ofelia Vega Vázquez
Paula González García
Rosa Maribel Rodríguez Montoya

Guanajuato

Universidad De La Salle Bajío
José de Jesús Ibarra Sánchez
Yolanda Preciado Rojas

Jalisco

Universidad de Guadalajara
Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías – CUCEI
Alicia Blanco Aquino
Amalia Reyes Larios
Gabriel Palacios Huerta
Héctor Pulido González
Jazmín del Rocío Soltero Sánchez
Jorge Alberto Cortés Ortega
Jorge Flores Mejía
José Eloy Sánchez Ramos
Karla Josefina González Íñiguez
Maite Rentería Urquiza
Margarita Íñiguez García
María Teresa Vela Estrada
Martín Hernández Carrillo
Nely Ríos Donato
Rubén Octavio Muñoz García
Salvador García Enríquez
Teresita Guadalupe Ávalos Murguía
Víctor Manuel Soto García

Universidad del Valle de México, Campus Zapopan
Miguel Arturo Barreiro González

Universidad Tecnológica de Guadalajara
Joahna Marisol Estrada Becerra
Teresa de Jesús Jaime Ornelas

Morelos

Instituto Tecnológico de Zacatepec
Faustino Espín González

Puebla

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ingeniería Química
Consuelo Mendoza Herrera
Gloria Elizabeth Moreno Morales
Lydia María Pérez Díaz

Querétaro

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey
Campus Querétaro
Araceli Florido Segoviano
María del Consuelo Valenzuela Arellano

San Luis Potosí

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
J. Elpidio Morales Sánchez

Sinaloa

Instituto Tecnológico de Culiacán
Rosa Isabel Bomiel
Paola Espinoza Verdugo

Instituto Tecnológico de Los Mochis
Hildeberto Hernández Frías

PUERTO RICO

Universidad de Puerto Rico - Recinto de Arecibo
Departamento de Química/Física
Ana M. García Adarme
Guido Peña Hurtado
Hirohito Torres Díaz
Néstor Velásquez Reynaga
Rafael García Taulet
Vanessa Montalvo Rivera

URUGUAY

Universidad ORT Uruguay
Biotecnología
Carlos Sanguinetti

Facultad de Ingeniería
Julio Fernández

VENEZUELA

Universidad Católica Andrés Bello (UCAB) Caracas
Antonietta Melone
César Marín
María Isabel López
Abraham Serruya

Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas
Marisol Ortega
María Alejandra Garrido
Daniel Pinto

Universidad de Carabobo (UC), Valencia
Neudis Subero
Morela Barreto
Ingrid Vargas
Gabriela Rodríguez

Universidad de Oriente (UDO) Núcleo Barcelona
Helie Villalba
Milena Amundarain
Marlene Gamboa
Elizabeth Winterdaal

RECONOCIMIENTOS

La producción de un libro de texto es un esfuerzo de equipo que requiere la participación de muchas personas, además de los autores que contribuyeron con trabajo arduo y talento para hacer realidad esta edición. Aunque los nombres de todas ellas no se presentan en la portada del libro, su creatividad, tiempo y apoyo han sido fundamentales en todas las etapas de su desarrollo y producción.

Cada uno de nosotros se ha beneficiado en gran medida de las discusiones con los colegas y de la correspondencia con los profesores y estudiantes, tanto aquí como en el extranjero. Sus colegas también han contribuido enormemente al revisar nuestros materiales, compartir sus conocimientos y ofrecer sugerencias para mejorar el libro. En esta edición tuvimos la fortuna de contar con un excepcional grupo de revisores que leyeron nuestros materiales con sumo cuidado, ya sea en busca de imprecisiones técnicas o de errores tipográficos.

Revisores de la decimosegunda edición

Rebecca Barlag — Ohio University
Hafed, Bascal — University of Findlay
Donald Bellew — University of New Mexico
Elzbieta Cook — Louisiana State University
Robert Dunn — University of Kansas
Michael Hay — Pennsylvania State University
Carl Hoeger — University of California at San Diego
Kathryn Rowberg — Purdue University at Calumet
Lewis Silverman — University of Missouri at Columbia
Clyde Webster — University of California at Riverside
Troy Wood — University of Buffalo

Revisores técnicos de la decimosegunda edición

Rebecca Barlag — Ohio University
Kelly Beefus — Anoka-Ramsey Community College
Louis J. Kirschenbaum — University of Rhode Island
Barbara Mowery — York College
Maria Vogt — Bloomfield College

Participantes en el grupo de enfoque de la decimosegunda edición

Robert Carter — University of Massachusetts at Boston Harbor
Tom Clayton — Knox College
Elzbieta Cook — Louisiana State University
Debra Feakes — Texas State University at San Marcos
Robert Gellert — Glendale Community College
John Gorden — Auburn University
Thomas J. Greenbowe — Iowa State University
Kingston Jesudoss — Iowa State University
Daniela Kohen — Carleton University
Sergiy Kryatov — Tufts University
Jeff McVey — Texas State University at San Marcos
Michael Seymour — Hope College
Matthew Stoltzfus — The Ohio State University

MasteringChemistry® Participantes de la cumbre

Phil Bennett — Santa Fe Community College
Jo Blackburn — Richland College
John Bookstaver — St. Charles Community College
David Carter — Angelo State University
Doug Cody — Nassau Community College
Tom Dowd — Harper College
Palmer Graves — Florida International University
Margie Haak — Oregon State University
Brad Herrick — Colorado School of Mines
Jeff Jenson — University of Findlay
Jeff McVey — Texas State University at San Marcos
Gary Michels — Creighton University
Bob Pribush — Butler University
Al Rives — Wake Forest University
Joel Russell — Oakland University
Greg Szulczewski — University of Alabama, Tuscaloosa
Matt Tarr — University of New Orleans
Dennis Taylor — Clemson University
Harold Trimm — Broome Community College
Emanuel Waddell — University of Alabama, Huntsville
Kurt Winklemann — Florida Institute of Technology
Klaus Woelk — University of Missouri, Rolla
Steve Wood — Brigham Young University

Revisores de las ediciones anteriores de *Química, la ciencia central*

S.K. Airee — University of Tennessee
John J. Alexander — University of Cincinnati
Robert Allendoerfer — SUNY Buffalo
Patricia Amateis — Virginia Polytechnic Institute and State University
Sandra Anderson — University of Wisconsin
John Arnold — University of California
Socorro Arteaga — El Paso Community College
Margaret Asirvatham — University of Colorado
Todd L. Austell — University of North Carolina, Chapel Hill
Melita Balch — University of Illinois at Chicago
Rosemary Bartoszek-Loza — The Ohio State University
Boyd Beck — Snow College
Amy Beilstein — Centre College
Victor Berner — New Mexico Junior College
Narayan Bhat — University of Texas, Pan American
Merrill Blackman — United States Military Academy
Salah M. Blaih — Kent State University
James A. Boiani — SUNY Geneseo
Leon Borowski — Diablo Valley College
Simon Bott — University of Houston
Kevin L. Bray — Washington State University
Daeg Scott Brenner — Clark University
Gregory Alan Brewer — Catholic University of America
Karen Brewer — Virginia Polytechnic Institute and State University
Edward Brown — Lee University
Gary Buckley — Cameron University
Carmela Byrnes — Texas A&M University
B. Edward Cain — Rochester Institute of Technology

Kim Calvo	University of Akron
Donald L. Campbell	University of Wisconsin
Gene O. Carlisle	Texas A&M University
Elaine Carter	Los Angeles City College
Robert Carter	University of Massachusetts
Ann Cartwright	San Jacinto Central College
David L. Cedeño	Illinois State University
Dana Chatellier	University of Delaware
Stanton Ching	Connecticut College
Paul Chirik	Cornell University
William Cleaver	University of Vermont
Beverly Clement	Blinn College
Robert D. Cloney	Fordham University
John Collins	Broward Community College
Edward Werner Cook	Tunxis Community Technical College
Elzbieta Cook	Louisiana State University
Enriqueta Cortez	South Texas College
Thomas Edgar Crumm	Indiana University of Pennsylvania
Dwaine Davis	Forsyth Tech Community College
Ramón López de la Vega	Florida International University
Nancy De Luca	University of Massachusetts, Lowell North Campus
Angel de Dios	Georgetown University
John M. DeKorte	Glendale Community College
Daniel Domin	Tennessee State University
James Donaldson	University of Toronto
Bill Donovan	University of Akron
Stephen Drucker	University of Wisconsin-Eau Claire
Ronald Duchovic	Indiana University-Purdue University at Fort Wayne
David Easter	Southwest Texas State University
Joseph Ellison	United States Military Academy
George O. Evans II	East Carolina University
James M. Farrar	University of Rochester
Gregory M. Ferrence	Illinois State University
Clark L. Fields	University of Northern Colorado
Jennifer Firestine	Lindenwood University
Jan M. Fleischner	College of New Jersey
Paul A. Flowers	University of North Carolina at Pembroke
Michelle Fossum	Laney College
Roger Frampton	Tidewater Community College
Joe Franek	University of Minnesota
David Frank	California State University
Cheryl B. Frech	University of Central Oklahoma
Ewa Fredette	Moraine Valley College
Kenneth A. French	Blinn College
Karen Frindell	Santa Rosa Junior College
John I. Gelder	Oklahoma State University
Paul Gilletti	Mesa Community College
Peter Gold	Pennsylvania State University
Eric Goll	Brookdale Community College
James Gordon	Central Methodist College
Thomas J. Greenbowe	Iowa State University
Michael Greenlief	University of Missouri
Eric P. Grimsrud	Montana State University
John Hagadorn	University of Colorado
Randy Hall	Louisiana State University
John M. Halpin	New York University
Marie Hankins	University of Southern Indiana
Robert M. Hanson	St. Olaf College
Daniel Haworth	Marquette University
Inna Hefley	Blinn College
David Henderson	Trinity College
Paul Higgs	Barry University
Carl A. Hoeger	University of California, San Diego
Gary G. Hoffman	Florida International University
Deborah Hokien	Marywood University
Robin Horner	Fayetteville Tech Community College
Roger K. House	Moraine Valley College
Michael O. Hurst	Georgia Southern University
William Jensen	South Dakota State University
Janet Johannessen	County College of Morris
Milton D. Johnston, Jr.	University of South Florida
Andrew Jones	Southern Alberta Institute of Technology
Booker Juma	Fayetteville State University
Ismail Kady	East Tennessee State University
Siam Kahmis	University of Pittsburgh
Steven Keller	University of Missouri
John W. Kenney	Eastern New Mexico University
Neil Kestner	Louisiana State University
Leslie Kinsland	University of Louisiana
Louis J. Kirschenbaum	University of Rhode Island
Donald Kleinfelter	University of Tennessee, Knoxville
David Kort	George Mason University
George P. Kreishman	University of Cincinnati
Paul Kreiss	Anne Arundel Community College
Manickham Krishnamurthy	Howard University
Brian D. Kybett	University of Regina
William R. Lammela	Nazareth College
John T. Landrum	Florida International University
Richard Langley	Stephen F. Austin State University
N. Dale Ledford	University of South Alabama
Ernestine Lee	Utah State University
David Lehmpuhl	University of Southern Colorado
Robley J. Light	Florida State University
Donald E. Linn, Jr.	Indiana University-Purdue University Indianapolis
David Lippmann	Southwest Texas State
Patrick Lloyd	Kingsborough Community College
Encarnacion Lopez	Miami Dade College, Wolfson
Arthur Low	Tarleton State University
Gary L. Lyon	Louisiana State University
Preston J. MacDougall	Middle Tennessee State University
Jeffrey Madura	Duquesne University
Larry Manno	Triton College
Asoka Marasinghe	Moorhead State University
Earl L. Mark	ITT Technical Institute
Pamela Marks	Arizona State University
Albert H. Martin	Moravian College
Przemyslaw Maslak	Pennsylvania State University
Hilary L. Maybaum	ThinkQuest, Inc.
Armin Mayr	El Paso Community College
Marcus T. McEllistrem	University of Wisconsin
Craig McLauchlan	Illinois State University
William A. Meena	Valley College
Joseph Merola	Virginia Polytechnic Institute and State University
Stephen Mezyk	California State University
Eric Miller	San Juan College
Gordon Miller	Iowa State University
Shelley Minteer	Saint Louis University
Massoud (Matt) Miri	Rochester Institute of Technology
Mohammad Moharerrzadeh	Bowie State University
Tracy Morkin	Emory University
Barbara Mowery	Yorktown, VA
Kathleen E. Murphy	Daemen College
Kathy Nabona	Austin Community College
Robert Nelson	Georgia Southern University
Al Nichols	Jacksonville State University

Ross Nord	Eastern Michigan University
Jessica Orvis	Georgia Southern University
Mark Ott	Jackson Community College
Jason Overby	College of Charleston
Robert H. Paine	Rochester Institute of Technology
Robert T. Paine	University of New Mexico
Sandra Patrick	Malaspina University College
Mary Jane Patterson	Brazosport College
Tammi Pavelec	Lindenwood University
Albert Payton	Broward Community College
Christopher J. Peeples	University of Tulsa
Kim Percell	Cape Fear Community College
Gita Perkins	Estrella Mountain Community College
Richard Perkins	University of Louisiana
Nancy Peterson	North Central College
Robert C. Pfaff	Saint Joseph's College
John Pfeffer	Highline Community College
Lou Pignolet	University of Minnesota
Bernard Powell	University of Texas
Jeffrey A. Rahn	Eastern Washington University
Steve Rathbone	Blinn College
Scott Reeve	Arkansas State University
John Reissner	University of North Carolina
Helen Richter	University of Akron
Thomas Ridgway	University of Cincinnati
Mark G. Rockley	Oklahoma State University
Lenore Rodicio	Miami Dade College
Amy L. Rogers	College of Charleston
Jimmy R. Rogers	University of Texas at Arlington
Steven Rowley	Middlesex Community College
James E. Russo	Whitman College
Theodore Sakano	Rockland Community College
Michael J. Sanger	University of Northern Iowa
Jerry L. Sarquis	Miami University
James P. Schneider	Portland Community College
Mark Schraf	West Virginia University
Gray Scrimgeour	University of Toronto
Paula Secondo	Western Connecticut State University
Kathy Thrush Shaginaw	Villanova University
Susan M. Shih	College of DuPage
David Shinn	University of Hawaii at Hilo
Vince Sollimo	Burlington Community College
David Soriano	University of Pittsburgh-Bradford
Eugene Stevens	Binghamton University
James Symes	Cosumnes River College
Iwao Teraoka	Polytechnic University
Kathy Thrush	Villanova University
Domenic J. Tiani	University of North Carolina, Chapel Hill
Edmund Tisko	University of Nebraska at Omaha
Richard S. Treptow	Chicago State University
Michael Tubergen	Kent State University
Claudia Turro	The Ohio State University
James Tyrell	Southern Illinois University
Michael J. Van Stipdonk	Wichita State University
Philip Verhalen	Panola College
Ann Verner	University of Toronto at Scarborough
Edward Vickner	Gloucester County Community College
John Vincent	University of Alabama
Maria Vogt	Bloomfield College
Tony Wallner	Barry University
Lichang Wang	Southern Illinois University
Thomas R. Webb	Auburn University
Karen Weichelman	University of Louisiana-Lafayette
Paul G. Wenthold	Purdue University
Laurence Werbelow	New Mexico Institute of Mining and Technology
Wayne Wesolowski	University Of Arizona
Sarah West	University of Notre Dame
Linda M. Wilkes	University at Southern Colorado
Charles A. Wilkie	Marquette University
Darren L. Williams	West Texas A&M University
Troy Wood	SUNY Buffalo
Thao Yang	University of Wisconsin
David Zax	Cornell University
Dr. Susan M. Zirpoli	Slippery Rock University

También queremos expresar nuestro agradecimiento a los miembros del equipo en muchos Pearson Prentice Hall, cuyo arduo trabajo, imaginación y compromiso han contribuido en gran medida a la forma final de esta edición: Nicole Folchetti, nuestro último editor en jefe, quien aportó energía y la imaginación no solo a esta edición, sino a las anteriores; Terry Haugen, nuestro editor de química, quien contribuyó con muchas ideas novedosas y su incansable entusiasmo, estímulo continuo y apoyo; Jennifer Hart, nuestro editor de proyectos, quien muy eficazmente coordinó la programación y el seguimiento de las etapas multidimensionales que implica un proyecto de esta magnitud; Erin Gardner, nuestro director de marketing, aportó su energía, entusiasmo e ideó la promoción creativa de nuestro libro; Irene Nunes, nuestra editora de desarrollo, cuya diligencia y cuidado en los detalles fueron de gran valor para esta revisión, quien nos ayudó en todo momento a mantenernos en la tarea en términos de consistencia y comprensión de los alumnos; Donna Mulder, nuestra correctora literaria, por su buen ojo; Gambino Greg, nuestro editor de desarrollo de arte, quien administró la compleja tarea de llevar a nuestros bocetos a la forma final y contribuyó con tantas grandes ideas para el programa de arte; y Shari Toron, nuestra gerente de proyecto, quien manejó las responsabilidades complejas del diseño, incluyendo la presentación de fotografías, figuras y texto conjuntando eficiencia y buen carácter. El personal de Pearson Prentice Hall es un equipo de primer nivel.

Hay muchas otras personas que también merecen un reconocimiento especial, incluyendo las siguientes: Eric Schrader, nuestro investigador fotográfico, que fue tan eficaz en la búsqueda de fotos para llevar la química a la vida de los estudiantes, y Roxy Wilson (University of Illinois), quien tan hábilmente coordinó la difícil tarea de encontrar soluciones a los ejercicios de fin de capítulo. Agradecemos al doctor Jannik C. Meyer de la University of Ulm, Alemania, quien nos proporcionó la imagen de alta resolución del grafeno utilizada en el diseño de la portada.

Por último, queremos agradecer a nuestras familias y amigos por su amor, apoyo, ánimo y paciencia, lo que nos condujo al buen término de esta decimosegunda edición.

Theodore L. Brown,
Departamento de Química,
University of Illinois, en
Urbana-Champaign
Urbana, IL 61801
tlbrown@illinois.edu
o ***tlbrown1@earthlink.net***

H. Eugene LeMay, Jr.,
Departamento de Química,
University of Nevada Reno,
NV 89557
lemay@unr.edu

Bruce E. Bursten,
College of Arts and Sciences
University of Tennessee
Knoxville, TN 37996
bbursten@utk.edu

Catherine J. Murphy,
Departamento de Química,
University of Illinois
en Urbana-Champaign,
Urbana, IL 61801,
murphycj@illinois.edu

Patrick M. Woodward,
Departamento de Química,
The Ohio State University
Columbus, OH 43210
woodward@chemistry.ohio-state.edu

LISTA DE RECURSOS (en inglés)

Para estudiantes

MasteringChemistry®
(http://www.masteringchemistry.com)

MasteringChemistry es el tutorial de tareas en línea más efectivo y ampliamente utilizado en Estados Unidos; también es un sistema de evaluación. Ayuda a los profesores a maximizar el tiempo de clase con evaluaciones adaptables, fáciles de asignar y que se califican automáticamente. El tutorial motiva a los estudiantes a aprender fuera de clase y a llegar preparados para cada sesión. Los profesores tienen la opción de adaptar y personalizar las evaluaciones fácilmente para adecuarlas a su estilo de enseñanza individual. Su poderoso libro de calificaciones ofrece una visión única de los estudiantes y de su rendimiento en clase, incluso antes del primer examen. Como resultado de ello, los profesores pueden aprovechar mejor las horas de clase dirigiéndose a los estudiantes que más lo necesitan.

Pearson eText La integración de Pearson eText dentro de MasteringChemistry da a los estudiantes un acceso fácil al libro electrónico al registrarse en MasteringChemistry. Las páginas del eText de Pearson tienen el mismo diseño que el texto impreso, lo que ofrece una potente y novedosa funcionalidad para los estudiantes y profesores. Los usuarios pueden crear notas, resaltar texto en diferentes colores, generar marcadores, hacer acercamientos al texto o a las figuras, ver una sola página o dos, y mucho más.

Para profesores

Soluciones a los ejercicios (0-321-70500-9) Preparado por Roxy Wilson, de la Universidad de Illinois, Urbana-Champaign. Este manual incluye todos los ejercicios al final de cada capítulo del libro.

Manual de recursos del profesor (0-321-70499-1) Preparado por Linda Brunauer, de la Universidad de Santa Clara, y Elzbieta Cook, de la Universidad Estatal de Louisiana. Este manual, organizado por capítulos, ofrece diseños detallados de clases y descripciones completas de todas las demostraciones de clases disponibles, recursos multimedia interactivos, conceptos erróneos comunes de los estudiantes y mucho más.

WebCT Archivo de preguntas de examen (IRC solo descarga) 978-0-321-70506-8 / 0-321-70506-8

Blackboard Archivo de preguntas de examen (IRC solo descarga) 978-0-321-70507-5 / 0-321-70507-6

ACERCA DE LOS AUTORES



THEODORE L. BROWN recibió su doctorado de la Universidad Estatal de Michigan en 1956. Desde entonces, ha sido miembro de la facultad de la Universidad de Illinois, en Urbana-Champaign, donde actualmente es profesor emérito de química. Se desempeñó como vicerrector de investigación y decano del Colegio de Graduados, de 1980 a 1986, y como director fundador del Arnold and Mabel Beckman Institute for Advanced Science and Technology, de 1987 a 1993. El profesor Brown fue becario de Alfred P. Sloan Foundation Research, y ha sido galardonado con la beca Guggenheim. En 1972 fue galardonado con el American Chemical Society Award for Research in Inorganic Chemistry y recibió el American Chemical Society Award por el servicio distinguido en el avance de la química inorgánica en 1993. Ha sido miembro de la American Association for the Advancement of Science, de la American Academy of Arts and Sciences y de la American Chemical Society.



H. EUGENE LEMAY, JR., recibió su grado de licenciado en ciencias químicas por la Universidad Pacific Lutheran (Washington) y su doctorado en química en 1966 por la Universidad de Illinois, en Urbana-Champaign. Entonces se incorporó a la facultad de la Universidad de Nevada, Reno, donde actualmente es profesor emérito de química. Ha sido profesor visitante de la Universidad de Carolina del Norte en Chapel Hill, en el College of Wales en Gran Bretaña y en la Universidad de California, Los Ángeles. El profesor LeMay es un maestro muy querido y eficaz, quien ha impartido clase a miles de estudiantes durante más de 40 años de docencia universitaria. Conocido por la claridad de sus clases y su sentido del humor, ha recibido varios premios por su labor docente, incluyendo el University Distinguished Teacher of the Year Award (1991) y el primer premio Regents' Teaching, otorgado por la Junta de Regentes del Estado de Nevada (1997).



BRUCE E. BURSTEN recibió su doctorado en ciencias químicas por la Universidad de Wisconsin en 1978. Después de dos años como miembro postdoctoral de la National Science Foundation en la Universidad A&M de Texas, se incorporó a la facultad de la Universidad Estatal de Ohio, donde se le otorgó el reconocimiento de Profesor Distinguido de la Universidad. En 2005, se trasladó a la Universidad de Tennessee, en Knoxville, como Profesor Distinguido de Química y decano del College of Arts and Sciences. El profesor Bursten ha sido académico en la Camille and Henry Dreyfus Foundation y miembro de la Alfred P. Sloan Foundation Research, y es miembro tanto de la American Association for the Advancement of Science como de la American Chemical Society. En el estado de Ohio recibió el University Distinguished Teaching Award en 1982 y 1996, el Arts and Sciences Student Council Outstanding Teaching Award en 1984, y el University Distinguished Scholar Award en 1990. Recibió el Spiers Memorial Prize y la medalla de la Real Sociedad de Química en 2003; también se le otorgó la Morley Medal of the Cleveland Section of the American Chemical Society en 2005. Fue presidente de la American Chemical Society en 2008. Además de su actividad docente y de servicios, el programa de investigación del profesor Bursten se centra en compuestos de metales de transición y elementos actínidos.



CATHERINE J. MURPHY obtuvo dos licenciaturas, una en química y otra en bioquímica por la Universidad de Illinois, Urbana-Champaign, en 1986. Recibió su doctorado en ciencias químicas por la Universidad de Wisconsin en 1990. Fue miembro postdoctoral de la National Science Foundation y de los National Institutes of Health en el California Institute of Technology de 1990 a 1993. En 1993, se incorporó a la facultad de la Universidad de Carolina del Sur, Columbia, donde se le otorgó el reconocimiento Guy F. Lipscomb Professor of Chemistry en 2003. En 2009 se trasladó a la Universidad de Illinois, Urbana-Champaign, ocupando la cátedra de Peter C. and Gretchen Miller Markunas Professor of Chemistry. La profesora Murphy ha recibido los siguientes cargos honoríficos por su labor docente y de investigación: Camille Dreyfus' Teacher-Scholar, miembro de la Alfred P. Sloan Foundation Research y Cottrell Scholar of the Research Corporation. Además, recibió el National Science Foundation CAREER Award y el NSF Award for Special Creativity. También ha recibido el reconocimiento USC Mortar Board Excellence in Teaching Award, el USC Golden Key Faculty Award for Creative Integration of Research and Undergraduate Teaching, el USC Michael J. Mungo Undergraduate Teaching Award, y el USC Outstanding Undergraduate Research Mentor Award. Desde 2006, la profesora Murphy ha trabajado como editora en jefe del Journal of Physical Chemistry. En 2008 fue elegida miembro de la American Association for the Advancement of Science. El programa de investigación de la profesora Murphy se centra en la síntesis y en las propiedades ópticas de los nanomateriales inorgánicos, y en la estructura local y dinámica de la doble hélice de ADN.



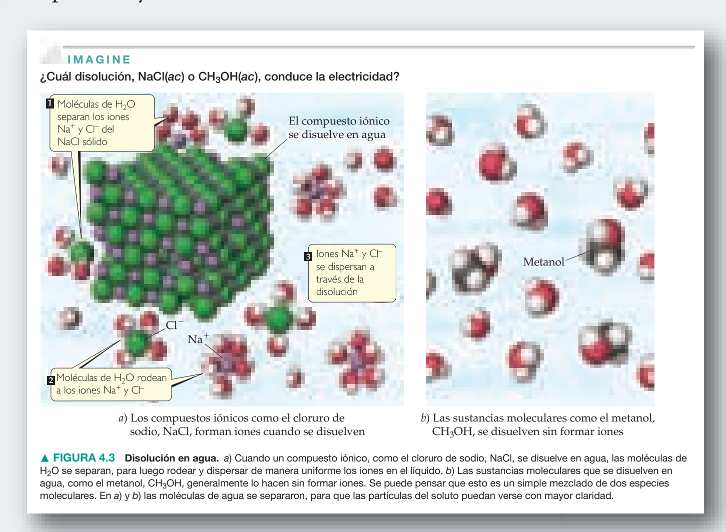
PATRICK M. WOODWARD recibió el grado de licenciado en química y en ingeniería en la Universidad Estatal de Idaho en 1991. Recibió su grado de maestría en ciencia de los materiales y el de doctor en ciencias químicas por la Universidad Estatal de Oregon en 1996. Pasó dos años como investigador postdoctoral en el Departamento de Física del Brookhaven National Laboratory. En 1998, se incorporó a la facultad del Departamento de Química de la Universidad Estatal de Ohio, donde actualmente imparte cátedra. Ha sido profesor visitante en la Universidad de Burdeos en Francia y en la Universidad de Sydney en Australia. El profesor Woodward ha sido miembro de la Alfred P. Sloan Foundation Research y ganador del National Science Foundation CAREER Award. Actualmente se desempeña como editor asociado del Journal of Solid State Chemistry y como director del programa Ohio REEL, un centro financiado por la NSF, cuyo objetivo es realizar auténticos experimentos de investigación en los laboratorios de las clases de química de primer y segundo años en 15 colegios y universidades del estado de Ohio. El programa de investigación del profesor Woodward se centra en la comprensión de los vínculos entre los enlaces, la estructura y las propiedades de los materiales funcionales inorgánicos en estado sólido.

GUÍA PARA USAR ESTE TEXTO

Química, la ciencia central ha sido el texto líder en química general durante décadas. Ahora, sus problemas únicos, su rigor científico y su claridad se han mantenido y se entrelazan a la perfección con cada nueva característica. La **decimosegunda edición** es la revisión más ambiciosa de este libro a la fecha; los cinco autores examinaron detenidamente cada palabra y figura, y muchas revisiones se basan en los datos de rendimiento de los estudiantes que se reunieron a través de MasteringChemistry®.

La visualización de conceptos hace accesible la química

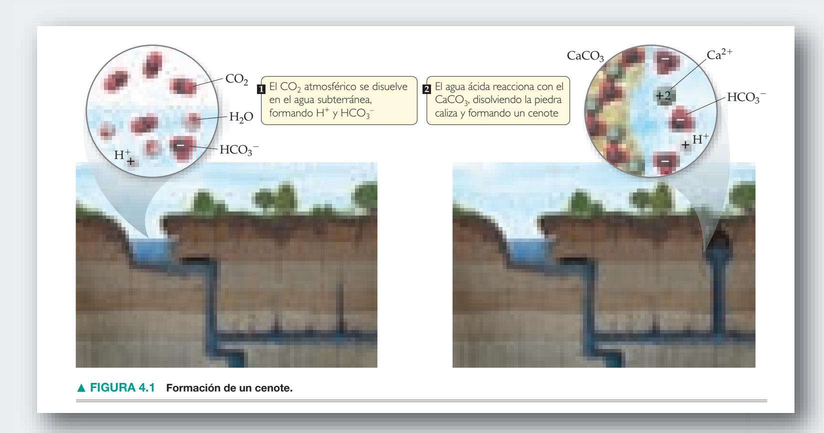
La química es, por naturaleza, un tema abstracto. En primer lugar, se basa en un lenguaje simbólico basado en fórmulas químicas y ecuaciones. En segundo lugar, se basa en el comportamiento de los átomos y las moléculas, que son partículas demasiado pequeñas para verse. Al presentar visualmente la química, los autores ayudan al estudiante a "ver" la química, un requisito indispensable para aprender y aumentar su éxito en el curso.



▲ FIGURA 4.3 **Disolución en agua.** *a)* Cuando un compuesto iónico, como el cloruro de sodio, NaCl, se disuelve en agua, las moléculas de H_2O se separan, para luego rodear y dispersar de manera uniforme los iones en el líquido. *b)* Las sustancias moleculares que se disuelven en agua, como el metanol, CH_3OH, generalmente lo hacen sin formar iones. Se puede pensar que esto es un simple mezclado de dos especies moleculares. En *a)* y *b)* las moléculas de agua se separaron, para que las partículas del soluto puedan verse con mayor claridad.

Ilustraciones moleculares

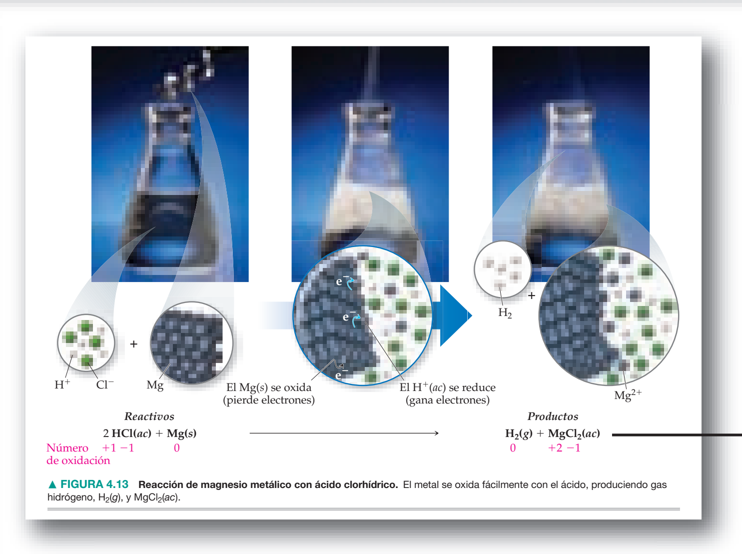
Las **ilustraciones moleculares** se generaron por computadora y van acompañadas de interpretaciones, para representar visualmente la materia a nivel atómico. Estas figuras ayudan a visualizar las moléculas en tres dimensiones, para así mejorar la comprensión de la arquitectura molecular.



▲ FIGURA 4.1 **Formación de un cenote.**

Gráficas con múltiples enfoques

Para ayudarle a desarrollar una comprensión más completa del tema presentado, las **gráficas de múltiples enfoques** ofrecen perspectivas macroscópicas, microscópicas y simbólicas para representar diferentes conceptos químicos. La decimosegunda edición ilustra la química que ocurre en los procesos intermedios, un recurso de gran utilidad en la resolución de problemas.



▲ FIGURA 4.13 **Reacción de magnesio metálico con ácido clorhídrico.** El metal se oxida fácilmente con el ácido, produciendo gas hidrógeno, $H_2(g)$, y $MgCl_2(ac)$.

Arte del macro al micro

Estas ilustraciones ofrecen tres partes: una imagen macroscópica (lo que se observa a simple vista), una imagen molecular (lo que las moléculas están haciendo), y una representación simbólica (cómo los químicos representan el proceso con símbolos y ecuaciones).

Se agregó un paso intermedio, que muestra dónde ocurre la química en el proceso de resolución de problemas.

Un enfoque en la importancia de la química, la hace significativa

La química ocurre a nuestro alrededor, a lo largo de todos los días. Reconocer la importancia de la química en la vida cotidiana puede mejorar su comprensión de los conceptos químicos.

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Antiácidos

El estómago secreta ácidos para ayudar a digerir los alimentos. Estos ácidos, los cuales incluyen al ácido clorhídrico, contienen alrededor de 0.1 moles de H^+ por litro de disolución. Normalmente, una capa de mucosa protege al estómago y al tracto digestivo de los efectos corrosivos del ácido gástrico. Sin embargo, pueden aparecer agujeros en esta capa, que permiten que el ácido ataque el tejido subyacente, lo que ocasiona daños dolorosos. Estos agujeros, conocidos como úlceras, pueden ser resultado de la secreción excesiva de ácidos o de un debilitamiento de la capa digestiva. Sin embargo, los estudios indican que muchas úlceras son causadas por una infección bacteriana. Entre el 10 y el 20% de los estadounidenses sufren por úlceras en algún momento de su vida. Muchos otros experimentan indigestión ocasional o agruras debido a que los ácidos digestivos llegan al esófago.

Se puede tratar el problema del exceso de ácido estomacal de dos sencillas maneras: **1.** eliminando el exceso de ácido o **2.** disminuyendo la producción de ácido. Aquellas sustancias que eliminan el exceso de ácido se conocen como *antiácidos*, y las que disminuyen la producción de ácido se conocen como *inhibidores de ácidos*. La ◀ FIGURA 4.10 muestra varios antiácidos comunes, que usualmente contienen iones hidróxido, carbonato o bicarbonato (▼ TABLA 4.4). Los medicamentos contra las úlceras, como el Tagamet® y el Zantac®, son inhibidores de ácidos. Actúan sobre las células que producen ácido en la capa protectora del estómago. Las formulaciones que controlan el ácido de esta forma ahora están disponibles como medicamentos que no requieren receta médica para su venta.

EJERCICIO RELACIONADO: 4.95



▲ FIGURA 4.10 **Antiácidos.** Todos estos productos actúan como agentes neutralizadores de ácido en el estómago.

TABLA 4.4 • Algunos antiácidos comunes

Nombre comercial	Agentes neutralizadores de ácido
Alka-Seltzer®	$NaHCO_3$
Amphojel®	$Al(OH)_3$
Di-Gel®	$Mg(OH)_2$ y $CaCO_3$
Leche de magnesia	$Mg(OH)_2$
Maalox®	$Mg(OH)_2$ y $Al(OH)_3$
Mylanta®	$Mg(OH)_2$ y $Al(OH)_3$
Rolaids®	$NaAl(OH)_2CO_3$
Tums®	$CaCO_3$

La química en acción y La química y la vida

La conexión de la química con los acontecimientos mundiales, descubrimientos científicos y avances médicos se muestra en las secciones **La química en acción** y **La química y la vida**, distribuidas a lo largo de todo el libro.

LA QUÍMICA Y LA VIDA

BEBER DEMASIADA AGUA PUEDE CAUSAR LA MUERTE

Durante mucho tiempo se pensó que la deshidratación era un peligro potencial para la gente que realizaba una actividad física muy intensa y prolongada. Por ello, se animaba a los atletas a beber grandes cantidades de agua mientras realizaban su actividad deportiva. La tendencia de hidratarse en exceso se difundió por todo el mundo; por eso, actualmente mucha gente lleva consigo botellas de agua adonde quiera que va y trata de mantenerse bien hidratada.

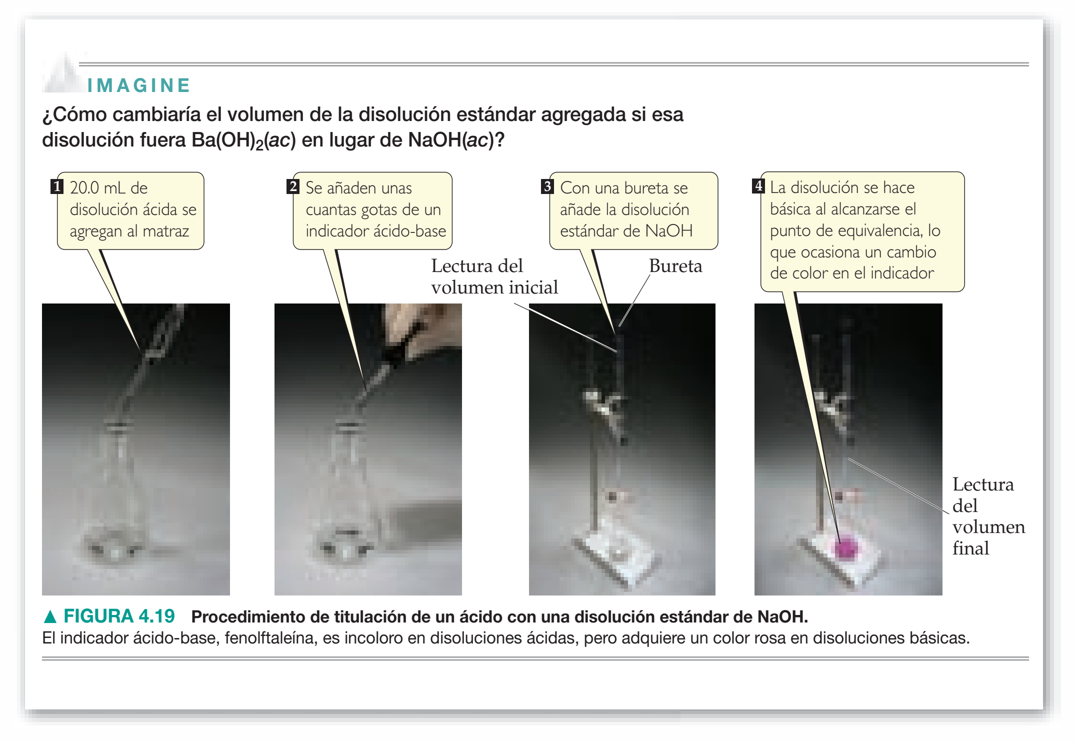
Sin embargo, en algunas circunstancias, beber demasiada agua es un peligro mayor que no beber lo suficiente. El consumo excesivo de agua puede ocasionar *hiponatremia*, una condición en la que la concentración del ion sodio en la sangre es demasiado baja. En la década pasada, al menos cuatro maratonistas murieron por un trauma relacionado con la hiponatremia, y docenas más enfermaron seriamente. Por ejemplo, en 2003, una maratonista llamada Hillary Bellamy, quien participaba por primera vez en la maratón Marine Corps, colapsó cerca de la milla 22 y murió al día siguiente. El médico que la atendió dijo que había muerto por una inflamación cerebral inducida por hiponatremia, como resultado de haber bebido demasiada agua, antes y durante la carrera.

El nivel normal de sodio en la sangre es de 135 a 145 m*M* (m*M* = milimolar = 1×10^{-3} *M*). Cuando ese nivel de sodio desciende a 125 m*M*, se siente confusión y mareo. Una concentración del mismo elemento por debajo de 120 m*M* puede resultar crítica. Un maratonista u otro atleta que realiza alguna otra actividad podría presentar niveles peligrosamente bajos, si al sudar pierde sal (NaCl) y al mismo tiempo bebe en exceso agua libre de NaCl para compensar el agua perdida. Esta condición afecta más a las mujeres que a los hombres, debido a la composición corporal y a patrones del metabolismo. Ingerir bebidas especiales para los deportistas, las cuales contienen electrolitos, ayuda a evitar la hiponatremia.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 4.63, 4.64

LA QUÍMICA AYUDA A LA COMPRENSIÓN CONCEPTUAL DE LA VIDA

Los autores le ayudan a lograr una comprensión más profunda de los conceptos a través de una variedad de materiales de aprendizaje, incluyendo las secciones **PIÉNSELO UN POCO** y el **¡NUEVO! IMAGINE.**



▲ **FIGURA 4.19 Procedimiento de titulación de un ácido con una disolución estándar de NaOH.** El indicador ácido-base, fenolftaleína, es incoloro en disoluciones ácidas, pero adquiere un color rosa en disoluciones básicas.

¡NUEVO! Preguntas IMAGINE

En las preguntas IMAGINE le invitamos a detenerse y analizar la figura correspondiente en el libro, para ayudarle en la comprensión de conceptos. Las leyendas de las figuras seleccionadas ayudarán a descomponer y comprender los componentes de la imagen. Estas preguntas están también disponibles en MasteringChemistry.

PIÉNSELO UN POCO

Como analogía con los ejemplos descritos en el texto, prediga qué gas se forma cuando el $Na_2SO_3(s)$ reacciona con $HCl(ac)$.

Preguntas PIÉNSELO UN POCO

Estos ejercicios informales, muy específicos, le dan la oportunidad de comprobar si ha asimilado la información conforme lee. Hemos aumentado el número de preguntas de este tipo en la decimosegunda edición.

LAS HABILIDADES PARA RESOLVER PROBLEMAS LE AYUDARÁN A TENER ÉXITO EN SU CURSO

Un consistente proceso de resolución de problemas se incorpora en todo el libro, por lo que siempre sabrá hacia dónde dirigirse en la resolución de problemas.

EJERCICIO RESUELTO 5.6 **Medición de ΔH utilizando un calorímetro del tipo de vaso de café**

Cuando un estudiante mezcla 50 mL de HCl 1.0 *M* y 50 mL de NaOH 1.0 *M* en un calorímetro del tipo de vaso de café, la temperatura de la disolución resultante se eleva de 21.0 °C a 27.5 °C. Calcule el cambio de entalpía para la reacción en kJ/mol de HCl, suponiendo que el calorímetro solo pierde una cantidad insignificante de calor, que el volumen total de la disolución es de 100 mL, que su densidad es 1.0 g/mL, y que su calor específico es 4.18 J/g-K.

SOLUCIÓN

Análisis Mezclar disoluciones de HCl y NaOH da por resultado una reacción ácido-base:

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow H_2O(l) + NaCl(ac)$$

Es necesario calcular el calor producido por mol de HCl, a partir del incremento de temperatura de la disolución, el número de moles de HCl y NaOH que participan, y la densidad y el calor específico de la disolución.

Estrategia El calor total producido se calcula empleando la ecuación 5.23. El número de moles de HCl consumido en la reacción debe calcularse a partir del volumen y la molaridad de esta sustancia, y después utilizar esta cantidad para determinar el calor producido por mol de HCl.

Solución

Como el volumen total de la disolución es de 100 mL, su masa es $(100\ mL)(1.0\ g/mL) = 100\ g$

El cambio de temperatura es $\Delta T = 27.5\ °C - 21.0\ °C = 6.5\ °C = 6.5\ K$

Utilizando la ecuación 5.23, resulta
$$q_{rxn} = -C_s \times m \times \Delta T$$
$$= -(4.18\ J/g\text{-}K)(100\ g)(6.5\ K) = -2.7 \times 10^3\ J = -2.7\ kJ$$

Como el proceso ocurre a presión constante, $\Delta H = q_P = -2.7\ kJ$

Para expresar el cambio de entalpía en base molar, se considera que el número de moles de HCl está dado por el producto del volumen ($50\ mL = 0.050\ L$) y la concentración ($1.0\ M = 1.0\ mol/L$) de la disolución de HCl: $(0.050\ L)(1.0\ mol/L) = 0.050\ mol$

Así, el cambio de entalpía por mol de HCl es $\Delta H = -2.7\ kJ/0.050\ mol = -54\ kJ/mol$

Comprobación ΔH es negativo (reacción exotérmica), tal como se esperaba para la reacción de un ácido con una base, lo que se evidencia por el hecho de que la reacción ocasiona un incremento en la temperatura de la disolución. Es razonable la magnitud del cambio de entalpía molar.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Cuando se mezclan 50.0 mL de $AgNO_3$ 0.100 *M* y 50.0 mL de HCl 0.100 *M* en un calorímetro a presión constante, la temperatura de la mezcla aumenta de 22.30 °C a 23.11 °C. El aumento de temperatura se debe a la siguiente reacción:

$$AgNO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow AgCl(s) + HNO_3(ac)$$

Calcule ΔH para esta reacción en kJ/mol de $AgNO_3$, suponiendo que la disolución combinada tiene una masa de 100.0 g y un calor específico de 4.18 J/g °C.

Respuesta: $-68{,}000\ J/mol = -68\ kJ/mol$

Análisis/Estrategia/Solución/Comprobación

Este método de cuatro pasos de resolución de problemas le ayudará a entender lo que le piden resolver, a planear cómo se va a resolver cada problema, a trabajar en su camino hacia la solución y a comprobar sus respuestas. Este método se introduce en el capítulo 3 y se refuerza a lo largo del libro.

Estrategias de solución de doble columna

Estas estrategias, que se encuentran en los ejercicios resueltos seleccionados, explican los procesos de pensamiento implicados en cada paso de un cálculo matemático, utilizando un diseño único para mayor claridad. Le ayudarán a desarrollar una comprensión conceptual de esos cálculos.

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

La clave para tener éxito en la resolución de problemas es la práctica. Si usted practica, comprobará que puede mejorar sus habilidades mediante los siguientes pasos:

Paso 1: Analice el problema. Lea el problema con cuidado para comprenderlo. ¿Qué es lo que dice? Dibuje un esquema o diagrama que le ayude a visualizar la situación. Anote tanto los datos que le proporcionan como la cantidad que tiene que obtener (la incógnita).

Paso 2: Desarrolle una estrategia para resolver el problema. Considere las posibles rutas entre la información dada y la incógnita. ¿Qué principios o ecuaciones relacionan los datos conocidos con la incógnita? Observe que algunos datos podrían no encontrarse de manera explícita en el problema; tal vez se espera que conozca ciertas cantidades (como el número de Avogadro) o que las busque en tablas (como las masas atómicas). Observe también que su estrategia podría implicar un solo paso o una serie de pasos con respuestas intermedias.

Paso 3: Resuelva el problema. Utilice la información conocida y las ecuaciones o relaciones adecuadas para resolver la incógnita. El análisis dimensional (Sección 1.6) es una herramienta muy útil para resolver una gran cantidad de problemas. Sea cuidadoso con las cifras significativas, los signos y las unidades.

Paso 4: Compruebe la solución. Lea el problema otra vez para tener la seguridad de que encontró todas las soluciones que requiere el problema. ¿Su respuesta tiene sentido? Es decir, ¿el resultado es extraordinariamente grande o demasiado pequeño, o es aproximado? Por último, ¿las unidades y las cifras significativas son correctas?

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

Las **estrategias en química** le enseñan formas de analizar la información y organizar los pensamientos, ayudando a mejorar sus habilidades de resolución de problemas y de pensamiento crítico.

LAS ACTUALIZACIONES DE FIN DE CAPÍTULO AUMENTAN SU COMPRENSIÓN DE LOS MATERIALES DEL CAPÍTULO

Únicos en la decimosegunda edición, los materiales de fin de capítulo se actualizaron y simplificaron con base en los datos de rendimiento de los estudiantes, que se reunieron a través de MasteringChemistry. Solo se conservó el contenido que ha demostrado aumentar la comprensión del alumno de los conceptos fundamentales.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 3.1 El estudio de las relaciones cuantitativas entre las fórmulas químicas y las ecuaciones químicas se conoce como **estequiometría**. Uno de los conceptos importantes de la estequiometría es la ley de la conservación de la masa, la cual establece que la masa total de los productos de una reacción química es la misma que la masa total de los reactivos. El mismo número de átomos de cada tipo están presentes antes y después de una reacción química. Una **ecuación química** balanceada muestra igual número de átomos de cada elemento en cada lado de la ecuación. Las ecuaciones se balancean colocando los coeficientes antes de las fórmulas químicas de los **reactivos** y de los **productos** de una reacción, *sin* modificar los subíndices de las fórmulas químicas.

SECCIÓN 3.2 Entre los tipos de reacciones descritas en este capítulo se encuentran **1.** las **reacciones de combinación**, en las que dos reactivos se combinan para formar un producto; **2.** las **reacciones de descomposición**, en las que un solo reactivo forma dos o más productos; y **3.** las **reacciones de combustión** en oxígeno, en las que un hidrocarburo o un compuesto relacionado reacciona con O_2 para formar CO_2 y H_2O.

SECCIÓN 3.3 Se puede obtener información cuantitativa abundante a partir de fórmulas químicas y de ecuaciones químicas balanceadas utilizando masas atómicas. La **masa fórmula** de un compuesto equivale a la suma de las masas atómicas de los átomos en su fórmula. Si la fórmula es molecular, la masa fórmula también se conoce como **masa molecular**. Las masas atómicas y las masas fórmula pueden utilizarse para determinar la composición elemental de un compuesto.

SECCIÓN 3.4 Un mol de cualquier sustancia es el **número de Avogadro** (6.02×10^{23}) de unidades fórmula de esa sustancia. La masa de 1 **mol** de átomos, moléculas o iones (la **masa molar**) equivale a la masa fórmula de ese material expresado en gramos. Por ejemplo, la masa de una molécula de H_2O es de 18 uma, por lo que la masa de 1 mol de H_2O es 18 g. Es decir, la masa molar del H_2O es 18 g/mol.

SECCIÓN 3.5 La fórmula empírica de cualquier sustancia puede determinarse a partir de su composición porcentual calculando el número relativo de moles de cada átomo en 100 g de la sustancia. Si la sustancia es molecular por naturaleza, su fórmula molecular puede determinarse a partir de la fórmula empírica si la masa molecular también se conoce.

SECCIONES 3.6 Y 3.7 El concepto de mol permite calcular las cantidades relativas de reactivos y productos de una reacción química. Los coeficientes de una ecuación balanceada proporcionan los números relativos de moles de los reactivos y productos. Para calcular el número de gramos de un producto a partir del número de gramos de un reactivo, primero convierta los gramos de reactivo a moles de reactivo. Después utilice los coeficientes de la ecuación balanceada para convertir el número de moles de reactivo a moles de producto. Por último, convierta los moles de producto a gramos de producto.

Un **reactivo limitante** se consume por completo en la reacción. Cuando se agota, la reacción se detiene, y entonces limita las cantidades de productos que se forman. El **rendimiento teórico** de una reacción es la cantidad de producto que, según los cálculos, se formará cuando todo el reactivo limitante reaccione. El rendimiento real de una reacción siempre es menor que el rendimiento teórico. El **rendimiento porcentual** se compara con el rendimiento real y el teórico.

Resumen de los principales términos

Al final de cada capítulo se incluye una lista con todos los términos resaltados en negrita de ese capítulo, organizados por sección en orden de aparición, con referencia a la página. Las definiciones se encuentran en el glosario.

ECUACIONES CLAVE

La sección de **ecuaciones clave** numera cada una de las ecuaciones fundamentales y las importantes relaciones cuantitativas del capítulo.

ECUACIONES CLAVE

- $E_{el} = \dfrac{\kappa Q_1 Q_2}{d}$ [8.4] Energía potencial de dos cargas que interactúan
- $\mu = Qr$ [8.11] Momento dipolar de dos cargas de igual magnitud, pero de signo opuesto, separadas por una distancia r
- $\Delta H_{rxn} = \Sigma$(entalpías de enlace de enlaces que se rompen) $-$ Σ(entalpías de enlace de enlaces que se forman) [8.12] Cambio de entalpía como una función de las entalpías de enlace para reacciones que implican a moléculas en fase gaseosa

HABILIDADES CLAVE

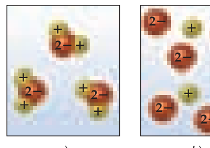
- Escribir los símbolos de Lewis para átomos y iones. (Sección 8.1)
- Comprender la energía de red y organizar los compuestos en orden creciente de energía de red, de acuerdo con las cargas y los tamaños de los iones implicados. (Sección 8.2)
- Utilizar las configuraciones electrónicas de los átomos y la regla del octeto para escribir las estructuras de Lewis de las moléculas con la finalidad de determinar su distribución electrónica. (Sección 8.3)
- Utilizar las diferencias de electronegatividad para identificar enlaces covalentes no polares, covalentes polares y iónicos. (Sección 8.4)
- Calcular la separación de carga en moléculas diatómicas según las mediciones experimentales del momento dipolar y la longitud de enlace. (Sección 8.4)
- Calcular las cargas formales a partir de las estructuras de Lewis y utilizarlas para identificar la estructura de Lewis dominante para una molécula o un ion. (Sección 8.5)
- Reconocer las moléculas donde se necesitan estructuras de resonancia para describir los enlaces. (Sección 8.6)
- Reconocer las excepciones a la regla del octeto y representar las estructuras de Lewis exactas, aun cuando no se cumpla la regla del octeto. (Sección 8.7)
- Comprender la relación entre el tipo de enlace (sencillo, doble y triple), la fuerza de enlace (o entalpía) y la longitud de enlace. (Sección 8.8)
- Utilizar las entalpías de enlace con la finalidad de estimar los cambios de entalpía para las reacciones que implican reactivos y productos en fase gaseosa. (Sección 8.8)

HABILIDADES CLAVE

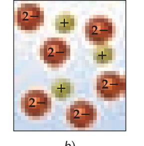
La sección de **habilidades clave** de cada capítulo lista los conceptos fundamentales que debe comprender.

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

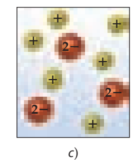
4.1 ¿Cuál de los siguientes esquemas describe mejor una disolución de Li_2SO_4 en agua? (Para simplificar, no se ilustran las moléculas de agua). [Sección 4.1]



a)



b)



c)

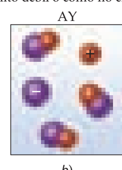
4.2 Las disoluciones acuosas de tres sustancias diferentes, AX, AY y AZ, están representadas por los tres diagramas que aparecen a continuación. Identifique cada sustancia como electrolito fuerte, electrolito débil o como no electrolito. [Sección 4.1]

AX



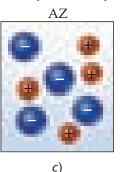
a)

AY



b)

AZ

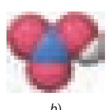


c)

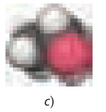
4.3 Utilice las representaciones moleculares aquí mostradas para clasificar a cada compuesto como no electrolito, electrolito débil o electrolito fuerte (véase el código de colores de los elementos al final del libro). [Secciones 4.1 y 4.3]



a)



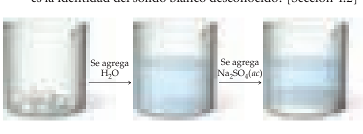
b)



c)

4.4 Una disolución de ácido acético, CH_3COOH, 0.1 *M*, provoca que se encienda la bombilla del aparato en la figura 4.2 casi con la misma intensidad que una disolución de HBr 0.001 *M*. ¿Cómo explicaría este hecho? [Sección 4.1]

4.5 Se le muestra un sólido blanco; debido a un descuido al etiquetar, no se sabe si la sustancia es cloruro de bario, cloruro de plomo o cloruro de zinc. Cuando el sólido se transfiere a un vaso de precipitados y se le añade agua, se disuelve para dar una disolución transparente. A continuación se le agrega una disolución de $Na_2SO_4(ac)$ y se forma un precipitado blanco. ¿Cuál es la identidad del sólido blanco desconocido? [Sección 4.2]



4.6 Se ha visto que los iones en disoluciones acuosas se estabilizan por las atracciones entre los iones y las moléculas de agua. Entonces, ¿por qué algunos pares de iones en una disolución forman precipitados? [Sección 4.2]

4.7 ¿Cuáles de los siguientes iones *siempre* serán iones espectadores en una reacción de precipitación? ***a***) Cl^-, ***b***) NO_3^-, ***c***) NH_4^+, ***d***) S^{2-}, ***e***) SO_4^{2-}. Explique brevemente. [Sección 4.2]

4.8 Se despegaron las etiquetas de tres botellas que contienen muestras de polvo metálico; una contiene zinc, otra tiene plomo y la restante contiene platino. Hay tres disoluciones disponibles: nitrato de sodio 1 *M*, ácido nítrico 1 *M* y nitrato de níquel 1 *M*. ¿Cómo podrían emplearse estas disoluciones para determinar las identidades de cada polvo metálico? [Sección 4.4]

4.9 Explique cómo una reacción rédox implica a los electrones de la misma forma que una reacción de neutralización involucra a los protones. [Secciones 4.3 y 4.4]

4.10 Si se desea duplicar la concentración de un soluto en una disolución, ¿cómo puede lograrse? [Sección 4.5]

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

Los ejercicios de **visualización de conceptos** dan inicio a los ejercicios de fin de capítulo y le solicitan que considere conceptos a través del uso de modelos, gráficas y otros materiales visuales. Estos ejercicios le ayudarán a desarrollar una comprensión conceptual de las ideas clave del capítulo. Encontrará otros ejercicios conceptuales distribuidos entre los ejercicios de fin de capítulo.

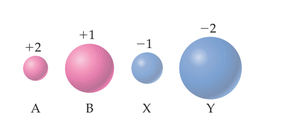
EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

8.1 Para cada uno de estos símbolos de Lewis, indique el grupo de la tabla periódica al que pertenece el elemento X: [Sección 8.1]

a) ·Ẋ·   ***b***) ·X·   ***c***) :Ẋ·

8.2 En la figura de la derecha hay cuatro iones, A, B, X y Y, con sus radios iónicos relativos. Los iones que se muestran en rojo tienen cargas positivas: una carga 2+ para A y una carga 1+



EJERCICIOS

Los **ejercicios de fin de capítulo** se agrupan por temas y se presentan en pares a partir de datos recabados de MasteringChemistry, lo que le da múltiples oportunidades para poner a prueba su comprensión de cada concepto.

EJERCICIOS ADICIONALES

6.75 Considere las dos ondas que aparecen a continuación, las cuales representan dos radiaciones electromagnéticas.

a) ¿Cuál es la longitud de onda de la onda A y de la onda B?
b) ¿Cuál es la frecuencia de la onda A y de la onda B?
c) Identifique las regiones del espectro electromagnético a las cuales pertenecen A y B.

A

B

1.6×10^{-7} m

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

6.97 Los hornos de microondas utilizan la radiación de microondas para calentar los alimentos. La energía de las microondas es absorbida por las moléculas de agua de los alimentos, y después se transfiere a los demás componentes de los alimentos. ***a***) Suponga que la radiación por microondas tiene una longitud de onda de 11.2 cm. ¿Cuántos fotones son necesarios para calentar 200 mL de café de 23 a 60 °C? ***b***) Suponga que la potencia de las microondas es de 900 W (1 Watt = 1 joule-segundo). ¿Por cuánto tiempo tendría que calentar el café en el caso del inciso *a*)?

6.98 La capa de ozono (O_3) estratosférica ayuda a protegernos de la dañina radiación ultravioleta. Esto lo hace al absorber la luz ultravioleta y al separarse en moléculas de O_2 y un átomo de oxígeno, un proceso conocido como fotodisociación.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

Incluidos entre los ejercicios al final de los capítulos 3 a 24, los **ejercicios de integración** relacionan los conceptos del capítulo actual con los de los capítulos anteriores. Estos ejercicios le ayudarán a obtener una comprensión más profunda de cómo la química se ajusta y sirve como una revisión global de los conceptos clave.

[4.114] El estándar más reciente en Estados Unidos para los iones arseniato en el agua potable, ordenado por la Safe Drinking Water Act, a partir de enero de 2006, requiere que todos los suministros de agua públicos contengan no más de 10 partes por billón (ppb) de arsénico. (*Nota:* En el campo de los análisis químicos se utiliza la nomenclatura del sistema numérico estadounidense, por lo que aquí se hace uso de la misma; así, en este caso, 1 billón = 1×10^9). Si el arsénico está presente como ion arseniato, AsO_4^{3-}, ¿cuál es la masa del arseniato de sodio que estaría presente en una muestra de 1.00 L de agua potable que cumple justo con el estándar? Partes por billón se define como:

$$\text{ppb} = \frac{\text{g soluto}}{\text{g disolución}} \times 10^9.$$

EJERCICIOS ADICIONALES

Los **ejercicios adicionales** no están categorizados, porque muchos de ellos se basan en múltiples conceptos dentro del capítulo.

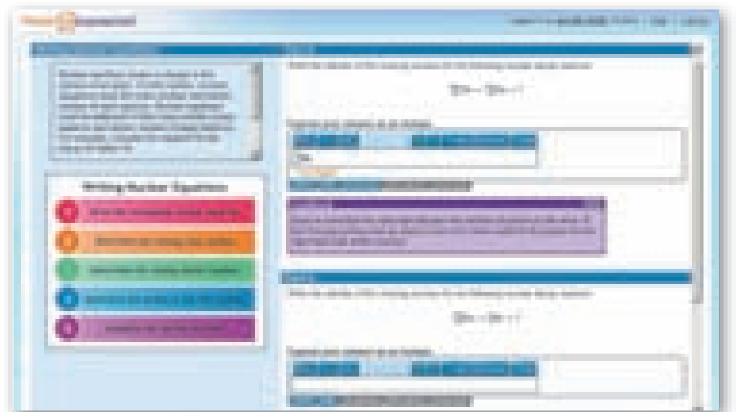
Problemas de desafío entre paréntesis

Los problemas de desafío entre paréntesis se revisaron para la decimosegunda edición, con base en los datos de rendimiento de los estudiantes que se reunieron a través de MasteringChemistry, los cuales reflejan el grado de dificultad de cada problema.

CAPACITACIÓN PERSONAL Y RETROALIMENTACIÓN A SU ALCANCE

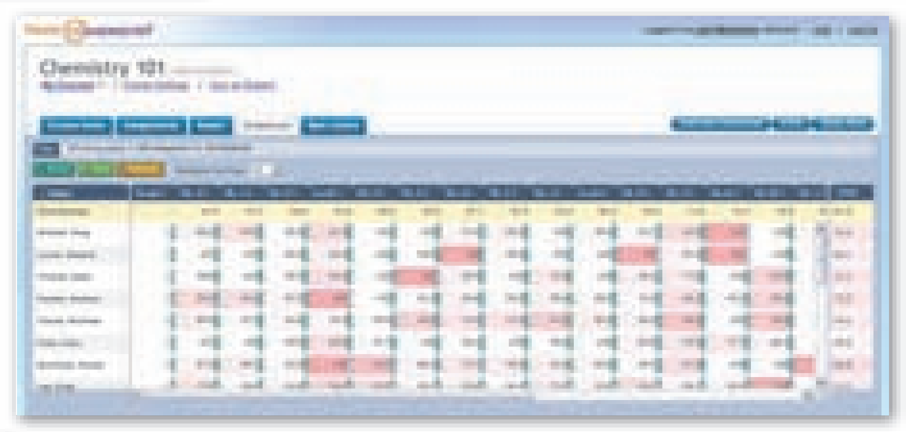


MasteringChemistry (en inglés) es el tutorial de tareas en línea más ampliamente utilizado en Estados Unidos; también es un sistema de evaluación. Ayuda a los profesores a maximizar el tiempo de clase con evaluaciones adaptables, fáciles de asignar y que se califican automáticamente. El tutorial motiva a los estudiantes a aprender fuera de clase y a llegar preparados para cada sesión. Los profesores tienen la opción de adaptar y personalizar las evaluaciones fácilmente para adecuarlas a su estilo de enseñanza individual. Para obtener más información, visite **www.masteringchemistry.com**



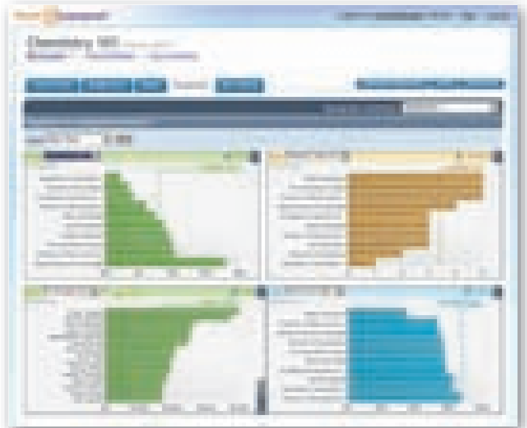
Tutoriales de estudiantes

MasteringChemistry es el único sistema que brinda retroalimentación instantánea específica para las respuestas incorrectas más comunes. Los estudiantes presentan una respuesta y si cometen un error, inmediatamente recibirán la retroalimentación que les indicará cuál fue. También se incluyen sugerencias para la resolución de problemas, las cuales están disponibles a petición del usuario.



Libro de calificaciones

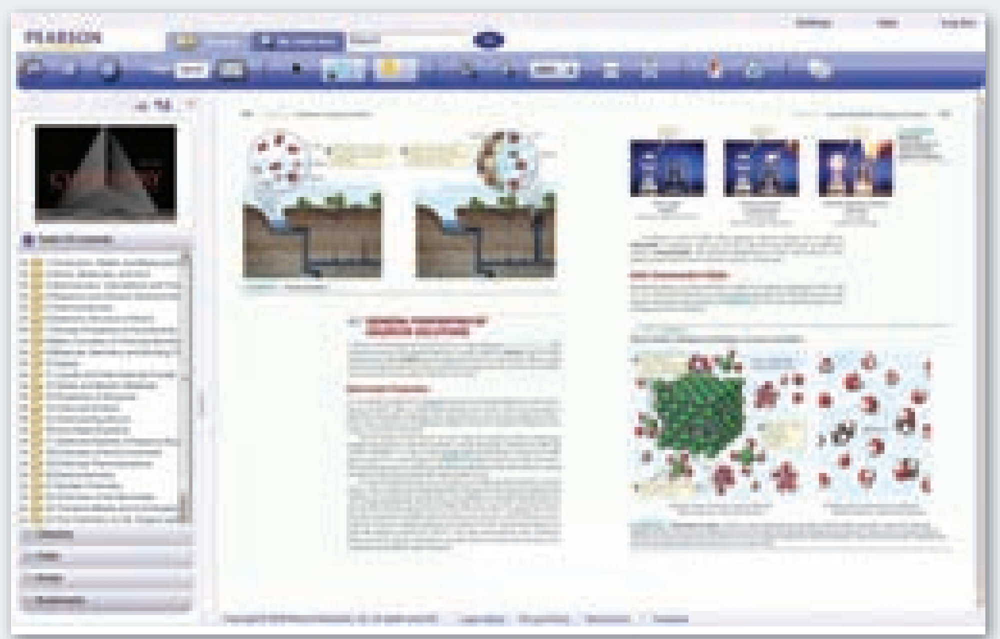
MasteringChemistry es el único sistema que registra paso a paso el trabajo de cada estudiante en la clase, incluyendo las respuestas incorrectas presentadas, la petición de sugerencias y el tiempo empleado en cada paso. Esta información alimenta un libro de calificaciones sin precedentes.



Instantánea de rendimiento de los estudiantes

Esta pantalla presenta sus diagnósticos semanales favoritos. Con un solo clic, los cuadros resumen los problemas más difíciles; además, se presenta un listado de los estudiantes vulnerables, la distribución de calificaciones e incluso la mejora de calificación en el curso.

MAYOR APRENDIZAJE MÁS ALLÁ DEL AULA



Pearson eText (en inglés)

El eText da a los estudiantes el acceso al texto en el momento que deseen y dondequiera que se encuentren, siempre que haya disponible una conexión a Internet. Las páginas del eText, exactamente iguales al texto impreso, incluyen una poderosa interacción y características personalizables.

Los alumnos pueden:

- Crear notas, resaltar texto en diferentes colores, crear marcas, hacer acercamientos al texto o las figuras, hacer clic en hipervínculos palabras y frases para consultar las definiciones, y ver en formato de una sola página o de dos.
- Tener acceso directo a los archivos multimedia asociados, lo que les permite ver una animación al leer el texto.
- Realizar búsquedas de texto completo y guardar o exportar notas.

Los profesores pueden compartir sus comentarios y texto resaltado con los alumnos, y también podrán ocultar capítulos que no quieran que los estudiantes lean.

¡NUEVO! Visualizaciones

Estos nuevos tutoriales le permiten hacer conexiones entre los fenómenos de la vida real y la química subyacente que los explica. Los tutoriales aumentan su comprensión de la química y muestran claramente las relaciones de causa y efecto.

Para el registro y uso de MasteringChemistry se requiere un código de acceso con costo.



¡NUEVO! Cuestionarios de lectura de comprensión

Cuestionarios específicos de capítulo y actividades que se enfocan en conceptos de química importantes y difíciles de aprender.

A CONTINUACIÓN...

1.1 EL ESTUDIO DE LA QUÍMICA
Comenzamos con una breve descripción de la química y de las razones por las que resulta útil estudiarla.

1.2 CLASIFICACIONES DE LA MATERIA
Después analizaremos algunas formas fundamentales de clasificar la materia, distinguiendo entre las *sustancias puras* y las *mezclas*, y entre *elementos* y *compuestos*.

1.3 PROPIEDADES DE LA MATERIA
Luego consideraremos algunas de las diferentes características o *propiedades* que utilizamos para describir, identificar y separar las sustancias.

1.4 UNIDADES DE MEDIDA
Veremos que muchas propiedades se basan en mediciones cuantitativas que implican números y unidades. Las unidades de medida que se utilizan en la ciencia son las del *sistema métrico*.



IMAGEN CAPTADA POR EL TELESCOPIO ESPACIAL HUBBLE de la nebulosa Omega, un remanente en expansión, con un ancho de 15 años luz, de una estrella supernova que explotó. Los filamentos anaranjados son los restos destrozados de la estrella y están compuestos principalmente de hidrógeno, el elemento más simple y más abundante en el Universo. El hidrógeno se presenta como moléculas en las regiones frías de la nebulosa, como átomos en las zonas calientes, y como iones en los lugares aún más calientes. Los procesos que ocurren dentro de las estrellas son responsables de la creación de otros elementos químicos a partir del hidrógeno.

1.5 INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES
También veremos que la incertidumbre inherente a todas las cantidades medidas se expresa con el número de *cifras significativas* que se utilizan para representarlas. Las cifras significativas también se usan para expresar la incertidumbre asociada con los cálculos que implican las cantidades medidas.

1.6 ANÁLISIS DIMENSIONAL
Observaremos que en cualquier cálculo se presentan los números con sus unidades, y que obtener las unidades correctas en el resultado de un cálculo es una manera importante de verificar si dicho cálculo es correcto.

INTRODUCCIÓN: MATERIA Y MEDICIÓN

¿ALGUNA VEZ SE HA PREGUNTADO por qué brillan las estrellas? ¿Por qué las hojas cambian de color en otoño?, o ¿cómo una batería genera electricidad? ¿Se ha preguntado por qué los alimentos que se conservan fríos retardan su descomposición, y cómo es que nuestro cuerpo utiliza los alimentos para vivir? La química responde a estas y muchas otras preguntas similares.

La **química** estudia la materia y los cambios que experimenta. Uno de los atractivos de aprender química es ver cómo los principios químicos se aplican a todos los aspectos de nuestras vidas, desde las actividades cotidianas, como cocinar la cena, hasta los procesos más complejos, como el desarrollo de medicamentos para curar el cáncer. Los principios químicos también se aplican en los confines de nuestra galaxia (fotografía de presentación de este capítulo), así como en nuestro entorno.

Este primer capítulo ofrece un panorama de lo que trata la química y de la actividad que realizan los especialistas en esta ciencia. La lista anterior de la sección “A continuación...”, nos muestra una breve descripción de la organización de este capítulo y de algunas ideas que consideraremos. Conforme estudie, considere que los hechos y los conceptos químicos que aprenderá no representan un fin en sí mismos; más bien, son herramientas que le ayudarán a comprender mejor el mundo que le rodea.

1.1 EL ESTUDIO DE LA QUÍMICA

Antes de viajar a una ciudad desconocida, le será útil consultar un mapa que le dé una idea de a dónde se dirige. Como es posible que el lector no esté familiarizado con la química, es conveniente que tenga una idea general de lo que le espera antes de iniciar este viaje de conocimiento. De hecho, incluso podría preguntarse por qué va a realizarlo.

Perspectiva atómica y molecular de la química

La química estudia las propiedades y el comportamiento de la materia. La **materia** es el material físico del Universo; es todo lo que tiene masa y ocupa espacio. Una **propiedad** es cualquier característica que nos permita reconocer un tipo particular de materia y distinguirla de otros tipos. Este libro, su cuerpo, el aire que respira y la ropa que viste son ejemplos de materia. Innumerables experimentos han demostrado que la enorme variedad de materia de nuestro mundo se debe a combinaciones de solo aproximadamente 100 sustancias llamadas **elementos**. Conforme avancemos en este libro, trataremos de relacionar estas propiedades de la materia con su composición, es decir, con los elementos particulares que contiene.

La química también brinda los antecedentes para comprender las propiedades de la materia en términos de **átomos**, los bloques de construcción infinitesimalmente pequeños de la materia. Cada elemento se compone de un solo tipo de átomos. Veremos que las propiedades de la materia se relacionan tanto con el tipo de átomos que contiene (su *composición*) como con el arreglo de estos (su *estructura*).

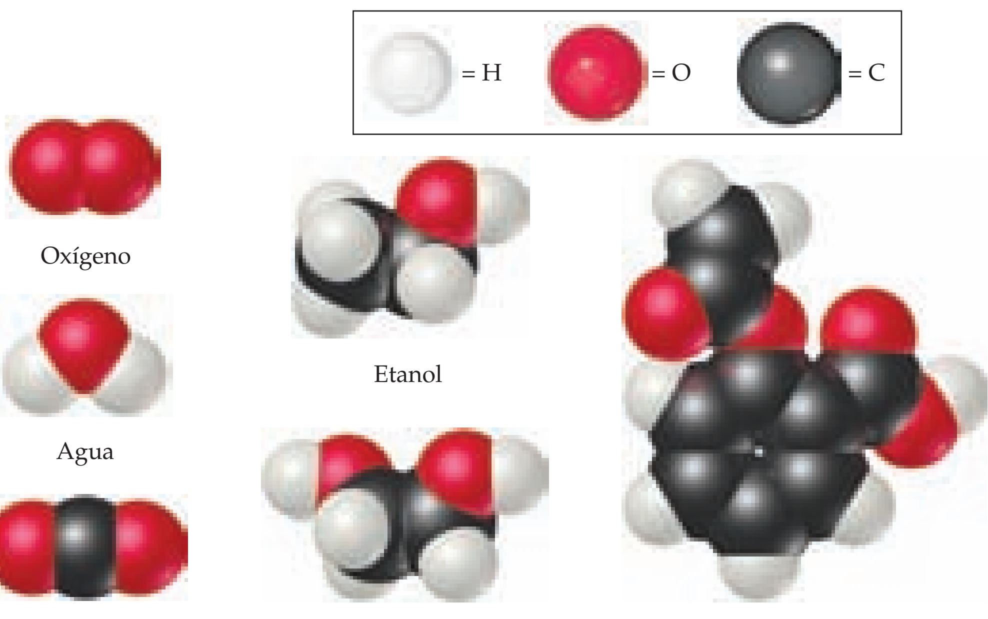
Los átomos se combinan para formar **moléculas** en las que dos o más átomos se unen en formas específicas. A lo largo de este libro representaremos las moléculas con esferas de colores para mostrar cómo se enlazan entre sí sus átomos constituyentes (▼ **FIGURA 1.1**). El color representa una forma sencilla y conveniente de distinguir los átomos de diferentes elementos. Por ejemplo, observe que las moléculas del etanol y del etilenglicol de la figura 1.1 tienen diferentes composiciones y estructuras. El etanol solo contiene un átomo de oxígeno, el cual se representa con una esfera roja. En contraste, el etilenglicol tiene dos átomos de oxígeno.

Incluso las diferencias aparentemente pequeñas en la composición o estructura de las moléculas pueden ocasionar grandes diferencias en sus propiedades. Por ejemplo, el etanol, también conocido como alcohol de grano, es el alcohol de las bebidas como la cerveza y el vino, mientras que el etilenglicol es un líquido viscoso que se utiliza en los automóviles como anticongelante. Las propiedades de estas dos sustancias difieren en muchos sentidos, al igual



IMAGINE

¿Cuántos átomos de carbono hay en una molécula de aspirina?



▶ **FIGURA 1.1 Modelos moleculares.** Las esferas blancas, gris oscuro y rojas representan átomos de hidrógeno, carbono y oxígeno, respectivamente.

que sus actividades biológicas. El etanol se consume alrededor del mundo, pero *nunca* se debe consumir etilenglicol debido a que es altamente tóxico. Uno de los retos que los químicos enfrentan es alterar la composición o estructura de las moléculas de forma controlada para crear nuevas sustancias con propiedades diferentes.

Todo cambio en el mundo observable, desde el agua en ebullición hasta los cambios que ocurren cuando nuestros cuerpos combaten los virus invasores, se basa en el mundo no observable de los átomos y las moléculas. Así, conforme avancemos en nuestro estudio de la química, nos encontraremos pensando en dos reinos: el reino *macroscópico* de objetos de tamaño ordinario (*macro* = grande) y el reino *submicroscópico* de átomos y moléculas. Efectuamos nuestras observaciones en el mundo macroscópico pero, para comprender ese mundo, debemos visualizar el comportamiento de los átomos y las moléculas en el nivel submicroscópico. La química es la ciencia que busca comprender las propiedades y el comportamiento de la materia mediante el estudio de las propiedades y el comportamiento de los átomos y las moléculas.


PIÉNSELO UN POCO

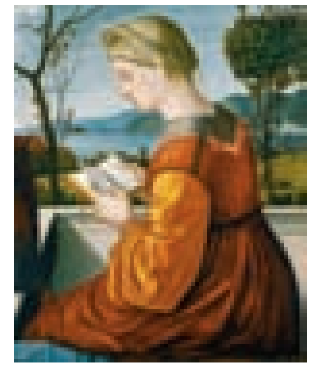
a) ¿Aproximadamente cuántos elementos existen?
b) ¿Cuáles partículas submicroscópicas son los bloques de construcción de la materia?

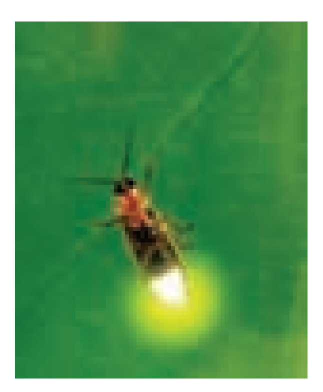
¿Por qué estudiar química?

La química tiene un gran impacto en nuestra vida diaria. De hecho, la química es el centro de muchas cuestiones de interés público: el mejoramiento de la atención médica, la conservación de los recursos naturales, la protección del medio ambiente, y el suministro de nuestras necesidades diarias en cuanto a alimento, vestido y vivienda. Por medio de la química hemos descubierto sustancias farmacéuticas que fortalecen nuestra salud y prolongan nuestra vida. Hemos aumentado la producción de alimentos mediante el uso de fertilizantes y plaguicidas, y hemos desarrollado la síntesis de plásticos y otros materiales que utilizamos en casi todas las facetas de nuestra vida, que van desde el equipo electrónico incluido en los aparatos que nos ayudan a ejercitar el cuerpo hasta materiales de construcción. Por desgracia, algunas sustancias químicas también tienen el potencial de dañar nuestra salud o el medio ambiente. Como ciudadanos y consumidores educados, es conveniente que comprendamos los profundos efectos, tanto positivos como negativos, que las sustancias químicas tienen en nuestras vidas; solo así podremos encontrar un equilibrio informado sobre su uso.

No obstante, la mayoría de los lectores estudian química no solamente para satisfacer su curiosidad o para convertirse en consumidores o ciudadanos informados, sino porque es una parte esencial de su plan de estudios. Quizás usted cursa la licenciatura de química, o tal vez estudie la carrera de biología, ingeniería, farmacología, agricultura, geología o alguna otra relacionada. ¿Por qué tantos campos tienen un vínculo esencial con la química? La respuesta es que la química es la *ciencia central*, ya que nos permite el entendimiento fundamental de otras ciencias y tecnologías. Por ejemplo, nuestras interacciones con el mundo material generan preguntas básicas sobre los materiales que nos rodean. ¿Cuáles son sus composiciones y propiedades?, ¿cómo interactúan con nosotros y con el entorno?, ¿cómo, cuándo y por qué experimentan un cambio? Estas preguntas son importantes, ya sea que el material forme parte de una celda solar, de un pigmento utilizado por un pintor renacentista, o de una criatura viva (▼ **FIGURA 1.2**).


a)


b)


c)

◀ **FIGURA 1.2 La química nos ayuda a comprender mejor los materiales.** *a*) Celdas solares de silicio. *b*) Esta pintura renacentista, *Muchacha que lee*, de Vittore Carpaccio (1472-1526), utiliza pigmentos que conservan el color durante años. *c*) La luz de esta luciérnaga es el resultado de una reacción química dentro del animal.

Al estudiar química, aprenderemos a utilizar el poderoso lenguaje y las ideas que se han desarrollado para describir y mejorar nuestra comprensión de la materia. Además, comprender la química nos permite entender mejor otras áreas de la ciencia, la tecnología y la ingeniería modernas.

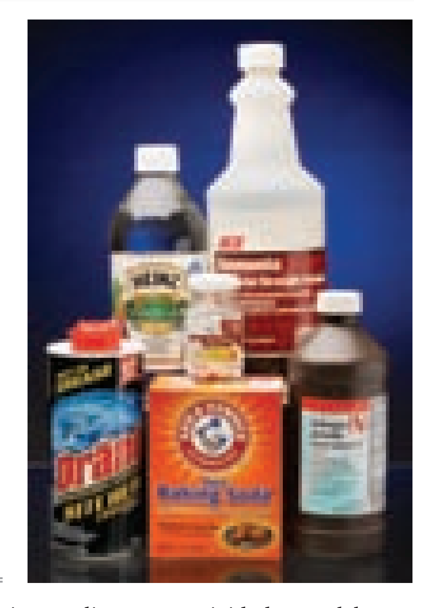
LA QUÍMICA EN ACCIÓN

La química y la industria química

La química está en todas partes. Muchas personas están familiarizadas con los productos químicos comunes de uso doméstico, como los que se muestran en la ▶ **FIGURA 1.3**, pero pocos estamos conscientes de las dimensiones y la importancia de la industria química. Las ventas mundiales de productos químicos y otros relacionados que se fabrican en Estados Unidos representan aproximadamente $550 mil millones anuales. La industria química emplea a más del 10% de todos los científicos e ingenieros, y contribuye de manera importante en la economía estadounidense.

Cada año se producen grandes cantidades de sustancias químicas, las cuales sirven como materia prima para diversos usos, como la manufactura y el procesamiento de metales, plásticos, fertilizantes, farmacéuticos, combustibles, pinturas, adhesivos, plaguicidas, fibras sintéticas, chips microprocesadores y muchos otros productos. La ▼ **TABLA 1.1** presenta una lista de las ocho sustancias químicas más producidas en Estados Unidos.

¿Quiénes son los químicos y qué hacen? Los químicos desempeñan diversas actividades en la industria, el gobierno y la docencia. Quienes trabajan en la industria química encuentran empleos como químicos de laboratorio, donde realizan experimentos para desarrollar nuevos productos (investigación y desarrollo), analizan materiales (control de calidad) o asesoran a clientes en el uso de productos (ventas y servicio). Aquellos con más experiencia o capacitación pueden desempeñarse como gerentes o directores de una empresa. Los químicos son miembros importantes de la fuerza de trabajo científico en el gobierno (los Institutos Nacionales de Salud, el Departamento de Energía y la Agencia de Protección Ambiental emplean a químicos) y en las universidades. Una licenciatura en química también puede prepararlo para desempeñar carreras alternas en educación, medicina, investigación biomédica, informática, trabajo ambiental, ventas técnicas, y para trabajar en agencias gubernamentales que se encargan de regulaciones y patentes.



▶ **FIGURA 1.3 Sustancias químicas de uso doméstico.**

En esencia, los químicos realizan tres actividades: **1.** elaboran nuevos tipos de materia: materiales, sustancias o combinaciones de sustancias con las propiedades deseadas; **2.** miden las propiedades de la materia; y **3.** desarrollan modelos que explican y/o predicen las propiedades de la materia. Un químico, por ejemplo, puede pasar años trabajando en el laboratorio para descubrir nuevos medicamentos. Otro tal vez se concentre en el desarrollo de nueva instrumentación para medir las propiedades de la materia a nivel atómico. Otros químicos utilizan los materiales y métodos existentes para comprender cómo se transportan los contaminantes en el medio ambiente y cómo se procesan los medicamentos en el cuerpo. Sin embargo, otro químico se encargará de desarrollar la teoría, escribir el código informático o correr simulaciones de computadora para entender cómo se mueven y reaccionan las moléculas en escalas de tiempo muy rápidas. La empresa química, en conjunto, es una rica mezcla de todas estas actividades.

TABLA 1.1 • Las ocho sustancias químicas fabricadas en mayor cantidad por la industria química estadounidense durante 2008[a]

Lugar	Sustancia química	Fórmula	Producción en 2008 (miles de millones de libras)	Usos finales principales
1	Ácido sulfúrico	H_2SO_4	71	Fertilizantes, plantas químicas
2	Etileno	C_2H_4	50	Plásticos, anticongelante
3	Cal	CaO	44	Papel, cemento, acero
4	Propileno	C_3H_6	33	Plásticos
5	Amoniaco	NH_3	21	Fertilizantes
6	Cloro	Cl_2	21	Blanqueadores, plásticos, purificación de agua
7	Ácido fosfórico	H_3PO_4	20	Fertilizantes
8	Hidróxido de sodio	NaOH	16	Producción de aluminio, jabón

[a]La mayoría de los datos provienen de *Chemical and Engineering News*, 6 de julio de 2009, pp. 53 y 56. El dato de la cal procede del Servicio Geológico de Estados Unidos (U.S. Geological Survey, USGS).

1.2 CLASIFICACIONES DE LA MATERIA

Comencemos nuestro estudio de la química analizando algunas formas fundamentales en las que se clasifica la materia. Dos formas principales de clasificar la materia son de acuerdo con su estado físico (como gas, líquido o sólido) y de su composición (como elemento, compuesto o mezcla).

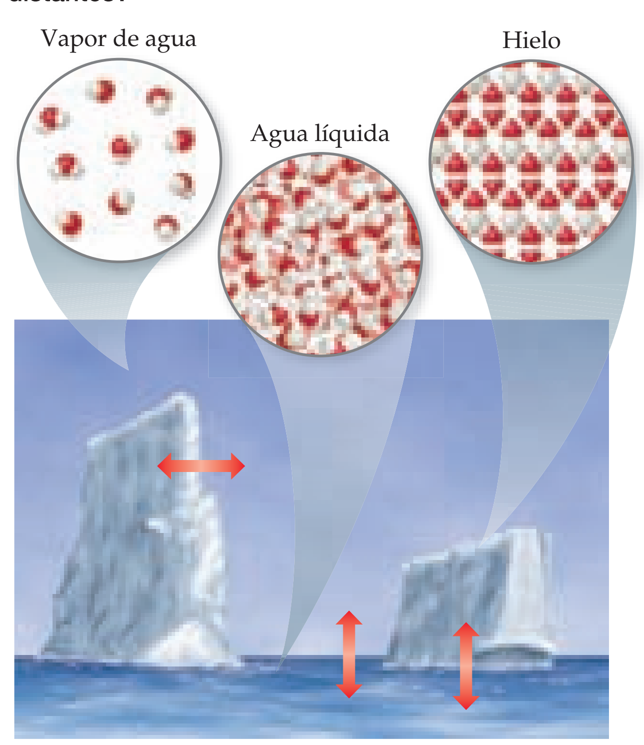
Estados de la materia

Una muestra de materia puede ser un gas, un líquido o un sólido. Estas tres formas se conocen como **estados de la materia** y difieren en algunas de sus propiedades observables más sencillas. Un **gas** (también conocido como *vapor*) no tiene volumen ni forma fijos; en cambio, ocupa el volumen y toma la forma del recipiente que lo contiene. Un gas puede comprimirse para que ocupe un volumen más pequeño, o puede expandirse para que ocupe uno más grande. Un **líquido** tiene un volumen definido, independiente de su recipiente, pero no tiene forma específica. Un líquido toma la forma de la parte que ocupa del recipiente. Un **sólido** tiene tanto forma como volumen definidos. Ni los líquidos ni los sólidos pueden comprimirse de manera apreciable.

Es posible comprender las propiedades de los estados de la materia en el nivel molecular (▶ **FIGURA 1.4**). En un gas las moléculas están muy separadas y se mueven a altas velocidades; además, colisionan repetidamente entre sí y con las paredes del recipiente. Al comprimir un gas, disminuye el espacio entre las moléculas y se incrementa la frecuencia de las colisiones entre ellas, pero no se altera el tamaño ni la forma de estas. En un líquido las moléculas están más cercanas unas de otras, pero aún se mueven rápidamente. Este rápido movimiento permite que se deslicen unas sobre otras; por eso, un líquido fluye con facilidad. En un sólido las moléculas están firmemente unidas entre sí, por lo general en arreglos definidos dentro de los cuales solo pueden moverse ligeramente de sus posiciones fijas. Por lo tanto, las distancias entre moléculas son similares en los estados líquido y sólido, pero los dos estados se diferencian en el grado de libertad que tienen las moléculas para moverse. Los cambios de temperatura y/o presión pueden conducir a la conversión de un estado de la materia a otro; así sucede en procesos comunes como la fusión del hielo o la condensación del vapor de agua.

IMAGINE

¿En cuál estado del agua sus moléculas están más distantes?



▲ **FIGURA 1.4 Los tres estados físicos del agua: vapor de agua, agua líquida y hielo.** Vemos los estados líquido y sólido del agua, pero no podemos ver el estado gaseoso (vapor). Lo que vemos cuando observamos vapor o las nubes son pequeñas gotitas de agua líquida dispersas en la atmósfera. Las flechas con doble dirección indican que los tres estados de la materia son reversibles.

Sustancias puras

La mayoría de las formas de la materia que encontramos, por ejemplo, el aire que respiramos (un gas), la gasolina para los automóviles (un líquido) y la acera por la que caminamos (un sólido), no son químicamente puras. Sin embargo, podemos descomponer o separar estas formas de la materia en diferentes sustancias puras. Una **sustancia pura** (generalmente conocida como *sustancia*) es materia que tiene propiedades definidas y una composición que no varía de una muestra a otra. El agua y la sal de mesa común (cloruro de sodio), que son los componentes principales del agua de mar, son ejemplos de sustancias puras.

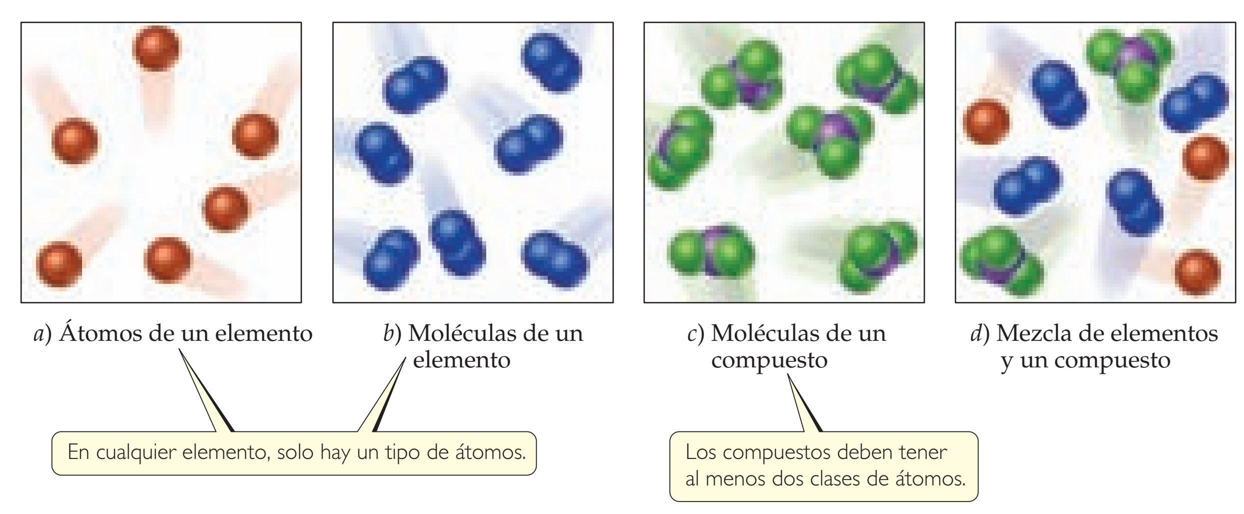
Todas las sustancias son elementos o compuestos. Los **elementos** son sustancias que no pueden descomponerse en sustancias más simples. En el nivel molecular, cada elemento se compone de solo un tipo de átomos [▶ **FIGURA 1.5** *a*) y *b*)]. Los **compuestos** son sustancias que contienen dos o más elementos, es decir, dos o más tipos de átomos [figura 1.5*c*)]. Por ejemplo, el agua es un compuesto constituido por dos elementos: hidrógeno y oxígeno. La figura 1.5*d*) muestra una mezcla de sustancias. Las **mezclas** son combinaciones de dos o más sustancias en las que cada una mantiene su propia identidad química.

Elementos

En la actualidad se conocen 118 elementos, los cuales varían ampliamente en su abundancia. Por ejemplo, tan solo cinco elementos (oxígeno, silicio, aluminio, hierro y calcio) conforman más del 90% de la corteza terrestre (incluidos los océanos y la atmósfera), y tan solo tres

IMAGINE

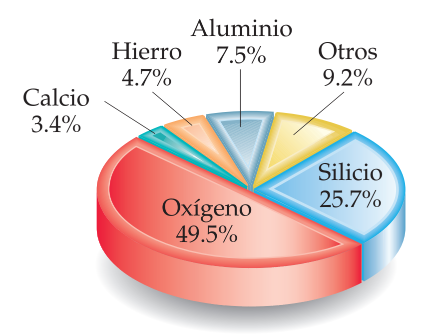
¿Cómo difieren las moléculas de un compuesto de las moléculas de un elemento?

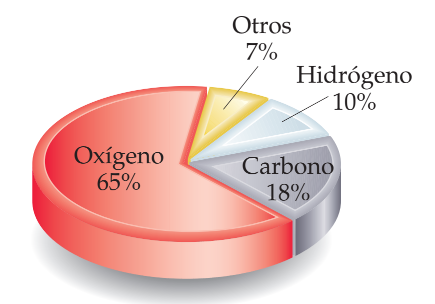


▲ **FIGURA 1.5 Comparación molecular de elementos, compuestos y mezclas.**

IMAGINE

¿Puede mencionar dos diferencias significativas entre la composición elemental de la corteza terrestre y la del cuerpo humano?





▲ **FIGURA 1.6 Abundancia relativa de elementos.** Porcentaje en masa de elementos en la corteza terrestre (incluyendo los océanos y la atmósfera) y en el cuerpo humano.

elementos (oxígeno, carbono e hidrógeno) constituyen más del 90% de la masa del cuerpo humano (◀ **FIGURA 1.6**).

La ▼ **TABLA 1.2** lista algunos elementos comunes, junto con los *símbolos* químicos usados para denotarlos. El símbolo de cada elemento está constituido por una o dos letras, con la primera de ellas en mayúscula. En general, estos símbolos corresponden a los nombres en español de los elementos, pero a veces se derivan del nombre en otro idioma (última columna de la tabla 1.2). Tendrá que conocer estos símbolos y aprender los demás conforme se encuentren en el libro.

Todos los elementos conocidos y sus símbolos se listan en la segunda de forros de este libro en una tabla que se conoce como *tabla periódica*. En dicha tabla los elementos están acomodados en columnas, de tal manera que los elementos muy relacionados, con propiedades similares, se agrupan. En la sección 2.5 describiremos con más detalle la tabla periódica, y en el capítulo 7 consideraremos las propiedades de los elementos que se repiten de forma periódica.

Compuestos

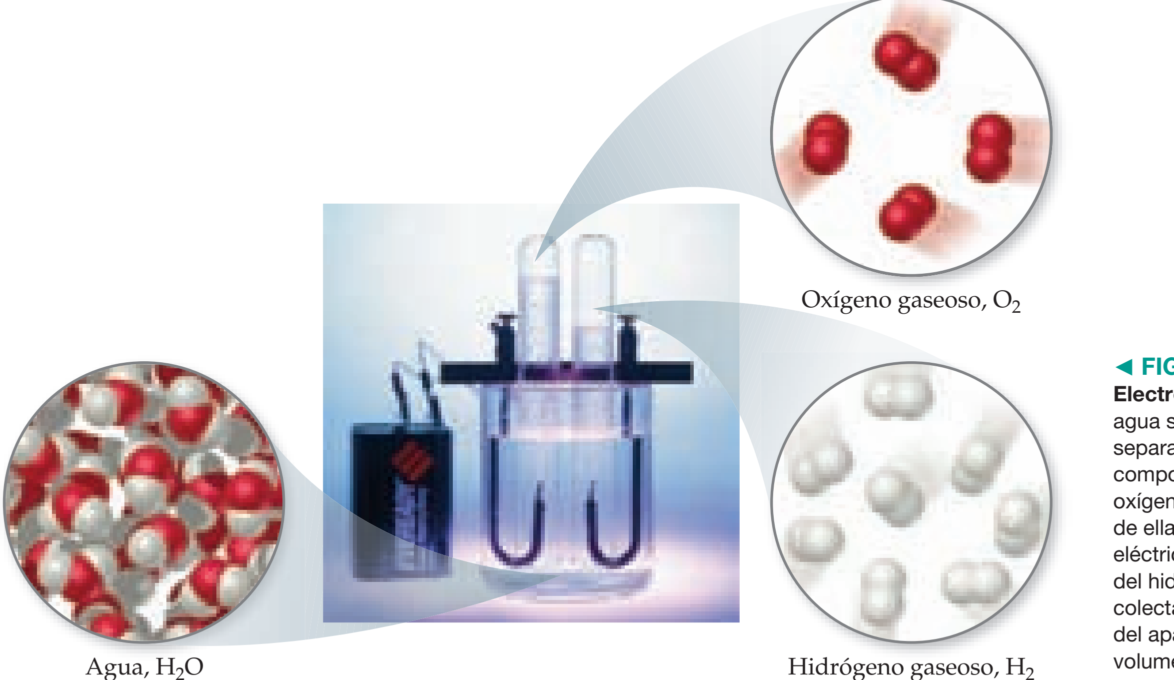
La mayoría de los elementos pueden interactuar con otros para formar compuestos. Por ejemplo, considere que cuando el hidrógeno gaseoso arde en oxígeno, estos dos elementos se combinan para formar el compuesto agua. De manera inversa, el agua puede descomponerse en sus elementos constitutivos cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través de ella (▶ **FIGURA 1.7**). El agua pura, independientemente de su fuente,

TABLA 1.2 • Algunos elementos comunes y sus símbolos

Carbono	C	Aluminio	Al	Cobre	Cu (de *cuprum*)
Flúor	F	Bromo	Br	Hierro	Fe (de *ferrum*)
Hidrógeno	H	Calcio	Ca	Plomo	Pb (de *plumbum*)
Yodo	I	Cloro	Cl	Mercurio	Hg (de *hydrargyrum*)
Nitrógeno	N	Helio	He	Potasio	K (de *kalium*)
Oxígeno	O	Litio	Li	Plata	Ag (de *argentum*)
Fósforo	P	Magnesio	Mg	Sodio	Na (de *natrium*)
Azufre	S	Silicio	Si	Estaño	Sn (de *stannum*)

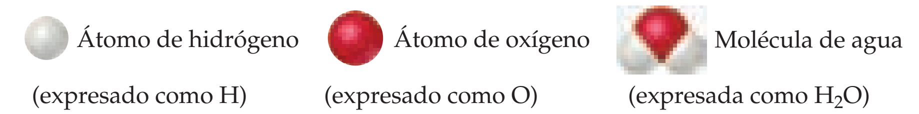
IMAGINE

¿Cuál es la conexión entre los volúmenes de gas relativos recolectados en los dos tubos y el número relativo de moléculas de gas en los tubos?



◀ **FIGURA 1.7**
Electrólisis del agua. El agua se descompone (o se separa) en sus elementos componentes, hidrógeno y oxígeno, cuando a través de ella pasa una corriente eléctrica directa. El volumen del hidrógeno, que se colecta en el tubo derecho del aparato, es el doble del volumen del oxígeno.

consiste en 11% de hidrógeno y 89% de oxígeno en masa. Esta composición macroscópica corresponde a la composición molecular, la cual consiste en dos átomos de hidrógeno combinados con un átomo de oxígeno:



(expresado como H) (expresado como O) (expresada como H_2O)

Los elementos hidrógeno y oxígeno, por sí mismos, existen en la naturaleza como moléculas diatómicas (es decir, de dos átomos):



Molécula de hidrógeno (expresada como H_2)

Como se observa en la ▼ **TABLA 1.3**, las propiedades del agua no se parecen a las propiedades de sus elementos componentes. El hidrógeno, el oxígeno y el agua son sustancias únicas como consecuencia de que sus respectivas moléculas son únicas.

TABLA 1.3 • Comparación del agua, hidrógeno y oxígeno

	Agua	Hidrógeno	Oxígeno
Estado[a]	Líquido	Gas	Gas
Punto de ebullición normal	100 °C	−253 °C	−183 °C
Densidad[a]	1000 g/L	0.084 g/L	1.33 g/L
Inflamable	No	Sí	No

[a]A temperatura ambiente y presión atmosférica estándar

La observación de que la composición elemental de un compuesto siempre es la misma se conoce como **ley de la composición constante** (o **ley de las proporciones definidas**). El químico francés Joseph Louis Proust (1754-1826) fue el primero en proponer esta ley alrededor de 1800. Aunque dicha ley se ha conocido durante 200 años, entre ciertas personas aún persiste la creencia de que hay una diferencia fundamental entre los compuestos preparados en el laboratorio y los compuestos correspondientes que se encuentran en la naturaleza. Sin embargo, un compuesto puro siempre tiene la misma composición y propiedades, independientemente de su fuente. Tanto los químicos como la naturaleza deben utilizar los mismos elementos y sujetarse a las mismas leyes naturales. Cuando dos materiales difieren en su composición y propiedades, sabemos que están formados por compuestos diferentes o que difieren en grado de pureza.

PIÉNSELO UN POCO

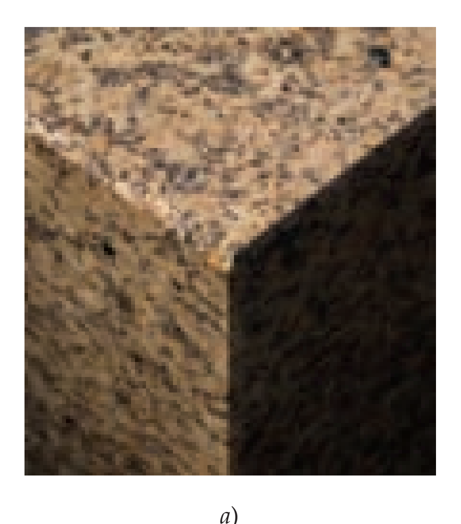
El hidrógeno, el oxígeno y el agua están formados por moléculas. ¿Qué es lo que hace que una molécula de agua sea un compuesto, y que el hidrógeno y el oxígeno sean elementos?

Mezclas

La mayor parte de la materia que conocemos consiste en mezclas de diferentes sustancias. Cada sustancia de una mezcla conserva su propia identidad química y sus propiedades. En contraste con una sustancia pura que tiene una composición fija, la composición de una mezcla puede variar. Por ejemplo, una taza de café endulzado puede contener poca o mucha azúcar. Las sustancias que conforman una mezcla (como el azúcar y el agua) se conocen como *componentes* de la mezcla.

Algunas mezclas no tienen la misma composición, propiedades y apariencia en todos sus puntos. Por ejemplo, la textura y apariencia de las rocas y de la madera varían en cualquier muestra típica. Tales mezclas son *heterogéneas* [▼ **FIGURA 1.8***a*)]. Aquellas mezclas que son uniformes en todos sus puntos son *homogéneas*. El aire es una mezcla homogénea de nitrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de otros gases. El nitrógeno en el aire tiene todas las propiedades del nitrógeno puro, ya que tanto la sustancia pura como la mezcla contienen las mismas moléculas de nitrógeno. La sal, el azúcar y muchas otras sustancias se disuelven en agua para formar mezclas homogéneas [figura 1.8*b*)]. Las mezclas homogéneas también se conocen como **disoluciones**. Aunque el término *disolución* nos trae a la mente la imagen de un líquido, las disoluciones pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas.

La ▶ **FIGURA 1.9** resume la clasificación de la materia en elementos, compuestos y mezclas.

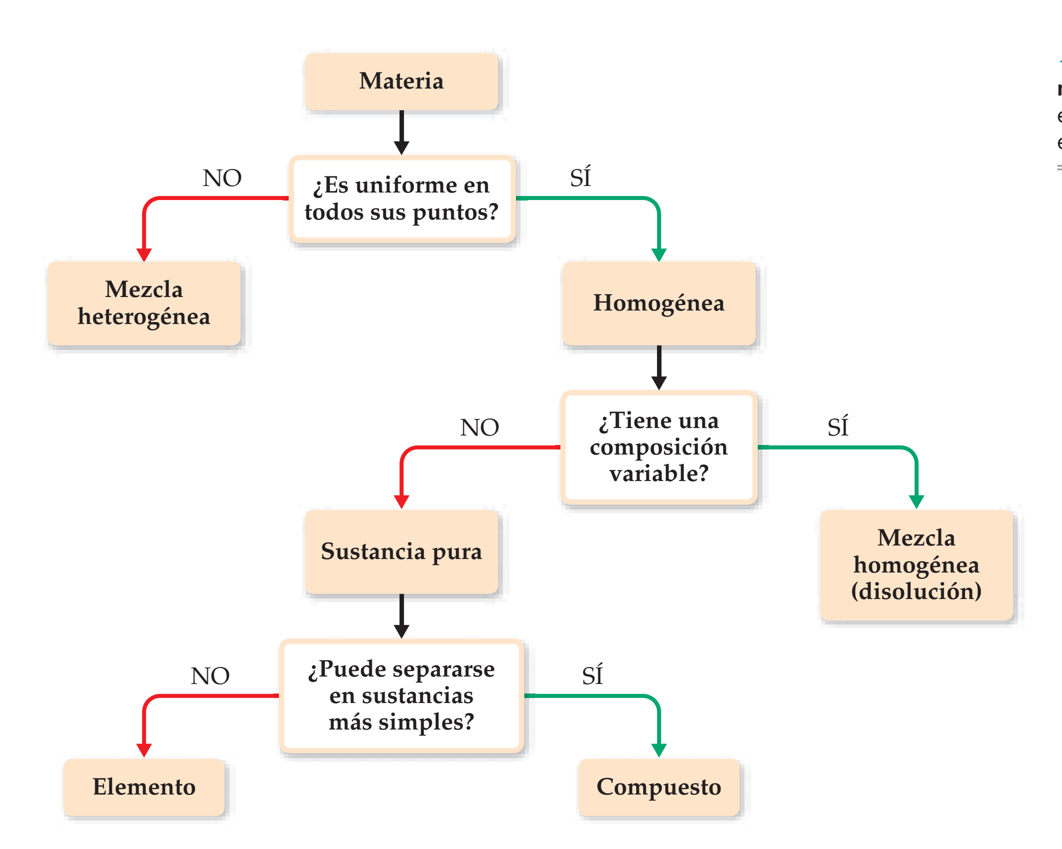


a)



b)

▲ **FIGURA 1.8** **Mezclas.** *a*) Muchos materiales comunes, incluidas las rocas, son heterogéneos. Esta fotografía del granito muestra una mezcla heterogénea de dióxido de silicio y otros óxidos metálicos. *b*) Las mezclas homogéneas se conocen como disoluciones. Muchas sustancias, incluido el sólido azul que aparece en esta fotografía (sulfato de cobre), se disuelven en agua para formar disoluciones.



◀ **FIGURA 1.9 Clasificación de la materia.** Toda la materia se clasifica en última instancia ya sea como elemento o compuesto.

EJERCICIO RESUELTO 1.1 Cómo diferenciar elementos, compuestos y mezclas

El “oro blanco”, utilizado en joyería, contiene oro y otro metal “blanco” como el paladio. Dos muestras distintas de oro blanco difieren en las cantidades relativas de oro y paladio que contienen. Ambas muestras son uniformes en la composición en todos sus puntos. Con base en la figura 1.9, clasifique el oro blanco.

SOLUCIÓN

Puesto que el material es uniforme en todos sus puntos, es homogéneo. Como su composición difiere en las dos muestras, no puede ser un compuesto. Por lo tanto, debe ser una mezcla homogénea.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La aspirina está compuesta por un 60.0% de carbono, 4.5% de hidrógeno y 35.5% de oxígeno en masa, sin importar su fuente. Con base en la figura 1.9, clasifique la aspirina.

Respuesta: Es un compuesto, ya que tiene una composición constante y puede separarse en varios elementos.

1.3 PROPIEDADES DE LA MATERIA

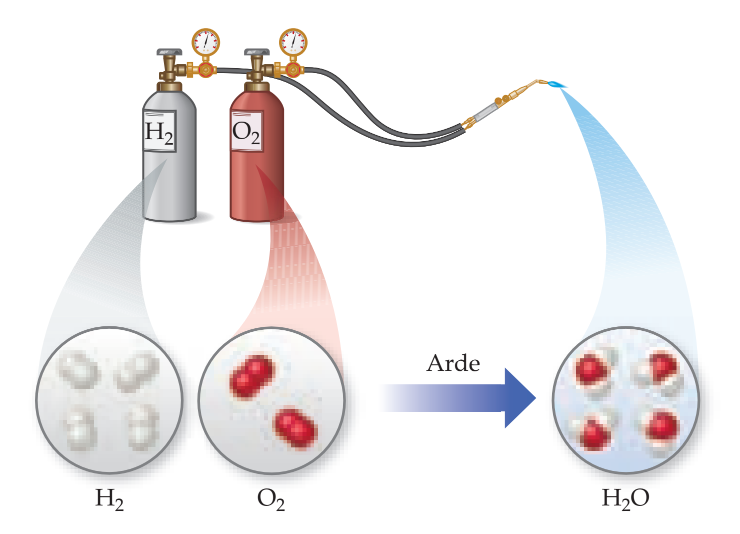
Toda sustancia tiene un conjunto único de propiedades. Por ejemplo, las propiedades listadas en la tabla 1.3 nos permiten distinguir entre sí el hidrógeno, el oxígeno y el agua. Las propiedades de la materia pueden clasificarse como físicas o químicas. Podemos observar las **propiedades físicas** sin alterar la identidad y composición de la sustancia. Estas propiedades incluyen color, olor, densidad, punto de fusión, punto de ebullición y dureza. Las **propiedades químicas** describen la forma en que una sustancia puede cambiar, o *reaccionar*, para formar otras sustancias. Una propiedad química común es la inflamabilidad, que es la capacidad de una sustancia de arder en presencia de oxígeno.

Algunas propiedades como la temperatura, el punto de fusión y la densidad se denominan **propiedades intensivas**. Estas no dependen de la cantidad de la muestra examinada y son particularmente útiles en la química, ya que muchas de ellas pueden utilizarse para *identificar* sustancias. Las **propiedades extensivas** de las sustancias dependen de la cantidad de la muestra; dos ejemplos son la masa y el volumen. Las propiedades extensivas se relacionan con la *cantidad* de sustancia presente.

Cambios físicos y químicos

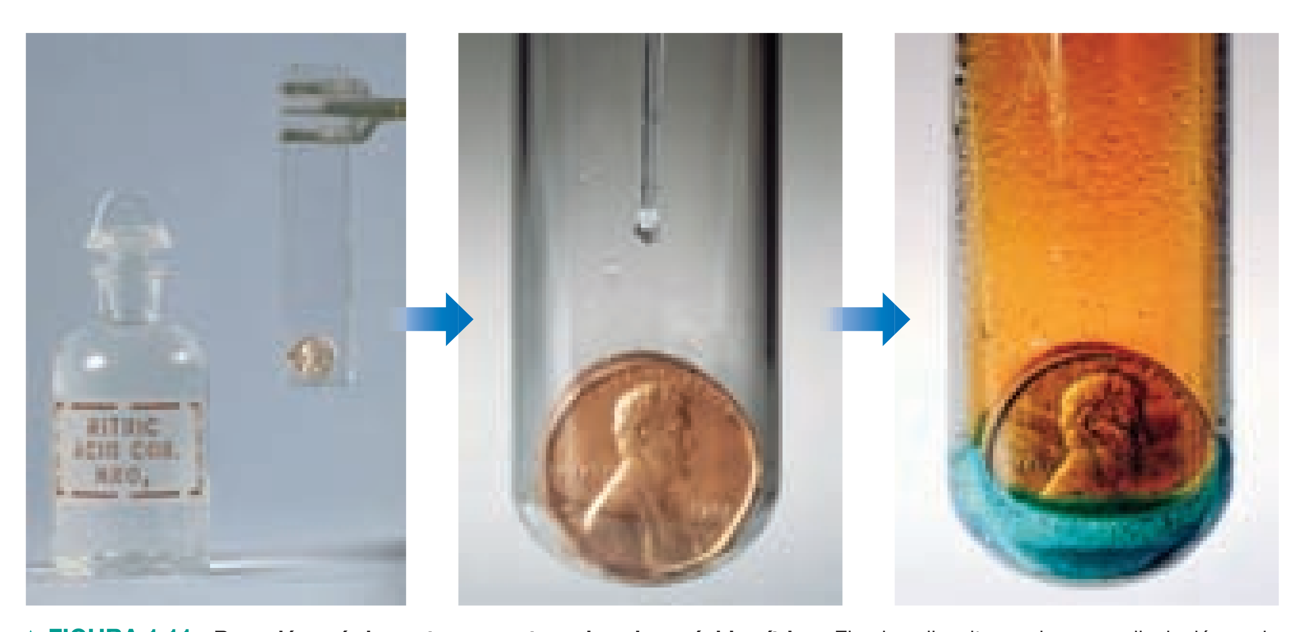
Los cambios que experimentan las sustancias pueden clasificarse como físicos o químicos. Durante un **cambio físico**, una sustancia cambia su apariencia física, pero no su composición (es decir, es la misma sustancia antes y después del cambio). La evaporación del agua es un cambio físico. Cuando el agua se evapora, cambia del estado líquido al gaseoso, pero sigue compuesta por moléculas de agua, como ilustramos antes en la figura 1.4. Todos los **cambios de estado** (por ejemplo, de líquido a gas o de líquido a sólido) son cambios físicos.

En un **cambio químico** (también conocido como **reacción química**), una sustancia se transforma en otra químicamente diferente. Por ejemplo, cuando el hidrógeno arde en el aire experimenta un cambio químico, ya que se combina con el oxígeno para formar agua (▼ **FIGURA 1.10**).



► **FIGURA 1.10 Una reacción química.**

Los cambios químicos pueden ser drásticos. En el siguiente relato, Ira Remsen, autor de un conocido libro de química publicado en 1901, describe sus primeras experiencias con las reacciones químicas. La reacción que él observó se ilustra en la ▼ **FIGURA 1.11**.



▲ **FIGURA 1.11 Reacción química entre un centavo de cobre y ácido nítrico.** El cobre disuelto produce una disolución azul verdosa; el gas café rojizo producido es dióxido de nitrógeno.

Mientras leía un libro de química, me encontré con la frase "el ácido nítrico actúa sobre el cobre", y decidí investigar lo que esto significaba. Encontré un poco de ácido nítrico; solo me faltaba saber qué significaban las palabras "actúa sobre". En aras de alcanzar este conocimiento, incluso estaba dispuesto a sacrificar una de las pocas monedas de cobre que tenía. Coloqué una de ellas sobre la mesa, abrí un frasco etiquetado como "ácido nítrico", vertí algo del líquido sobre el cobre y me preparé para efectuar una observación. Pero, ¿qué maravilla contemplaba? La moneda ya había cambiado, y no era un cambio mínimo. Un líquido azul verdoso espumaba y desprendía humo sobre la moneda y la mesa. El aire se volvió de color rojo oscuro. ¿Cómo podía detener esto? Intenté sujetar la moneda y lanzarla por la ventana. Aprendí algo más: el ácido nítrico también actúa sobre los dedos. El dolor me llevó a realizar otro experimento no premeditado. Froté mis dedos contra mi pantalón y descubrí que el ácido nítrico actuaba también sobre la tela. Ese fue el experimento más impresionante que realicé. Incluso ahora lo sigo relatando con interés. Fue una revelación para mí. Resulta claro que la única manera de aprender tipos de acciones tan extraordinarias es ver los resultados, experimentar y trabajar en el laboratorio.



PIÉNSELO UN POCO

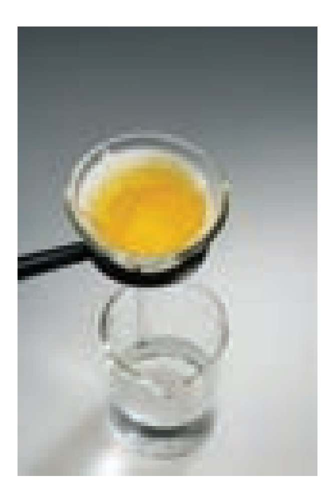
¿Cuál de los siguientes es un cambio físico, y cuál un cambio químico? Explique su respuesta.

a) Las plantas utilizan dióxido de carbono y agua para producir azúcar.
b) En un día frío, el vapor de agua en el aire forma escarcha.
c) Un orfebre funde una pepita de oro y la estira para formar un alambre.

Separación de mezclas

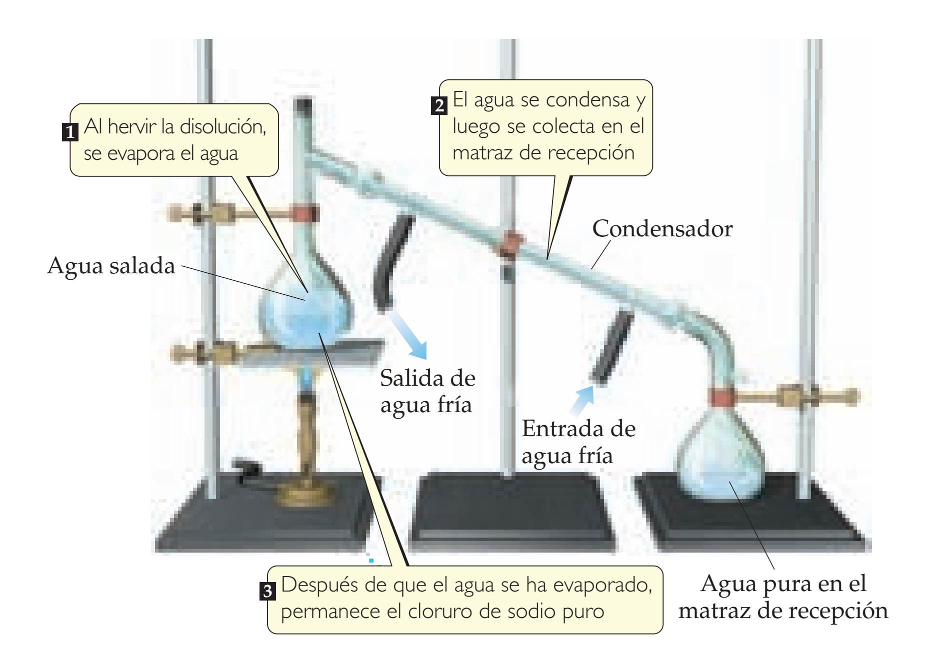
Podemos separar una mezcla en sus componentes si aprovechamos las diferencias en sus propiedades. Por ejemplo, una mezcla heterogénea de limaduras de hierro y de oro podría separarse con base en las diferencias de color entre ambos elementos. Un método menos tedioso sería utilizar un imán para atraer las limaduras de hierro, y dejar las de oro. También podemos aprovechar una importante diferencia química entre estos dos metales: muchos ácidos disuelven el hierro, pero no el oro. Entonces, si colocamos nuestra mezcla en el ácido apropiado, este disolvería al hierro pero no al oro sólido. Después podríamos separarlos por *filtración* (▼ **FIGURA 1.12**). Tendríamos que utilizar otras reacciones químicas, que aprenderemos más adelante, para transformar el hierro disuelto de nuevo en metal.

Un método importante para separar los componentes de una mezcla homogénea es la *destilación*, un proceso que depende de las diferentes capacidades de las sustancias para formar gases. Por ejemplo, si calentamos una disolución de sal y agua, esta última se evapora,

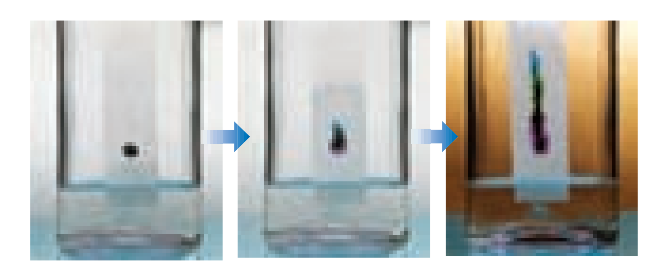
▲ **FIGURA 1.12** **Separación por filtración.** La mezcla de un sólido y un líquido se vierte a través de papel filtro. El líquido pasa a través del papel, mientras que el sólido se queda en el papel.

formando un gas, mientras que la sal permanece. El vapor de agua puede convertirse de nuevo en líquido sobre las paredes de un condensador, como muestra el aparato de la ▼ **FIGURA 1.13**.



▶ **FIGURA 1.13 Destilación.** Aparato para separar una disolución de cloruro de sodio (agua salada) en sus componentes.

Las diferentes capacidades de las sustancias de adherirse a las superficies también se pueden utilizar para separar mezclas. Esta capacidad es la base de la *cromatografía* (que literalmente significa "la escritura de los colores"), una técnica que se ilustra en la ▼ **FIGURA 1.14**.

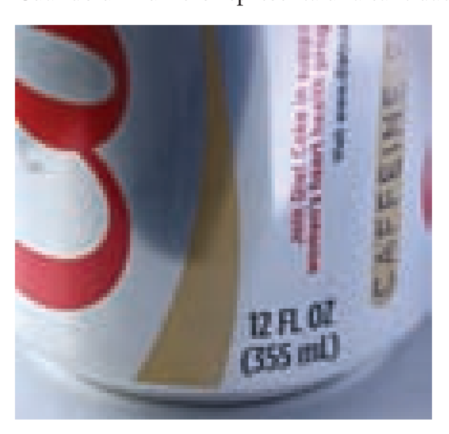


▲ **FIGURA 1.14 Separación de una tinta en sus componentes mediante la cromatografía en papel.**

1.4 UNIDADES DE MEDIDA

Muchas propiedades de la materia son *cuantitativas*, es decir, están asociadas con números. Cuando un número representa una cantidad medida, siempre deben especificarse las unidades de dicha cantidad. Decir que la longitud de un lápiz es 17.5 carece de sentido. Al expresar el número con sus unidades, 17.5 centímetros (cm), especificamos adecuadamente la longitud. Las unidades utilizadas para mediciones científicas son las del **sistema métrico**.

El sistema métrico, que se desarrolló en Francia a finales del siglo XVIII, se utiliza como el sistema de medida en casi todos los países del mundo. Estados Unidos ha utilizado tradicionalmente el sistema inglés, aunque ahora el uso del sistema métrico en ese país es más común (◀ **FIGURA 1.15**).



▶ **FIGURA 1.15 Unidades métricas.** Las mediciones métricas se vuelven cada vez más comunes en Estados Unidos, como ejemplifica el volumen impreso en esta lata de bebida gaseosa en unidades inglesas (onzas fluidas, fl oz) y métricas (mililitros, mL).

UNA MIRADA DE CERCA

EL MÉTODO CIENTÍFICO

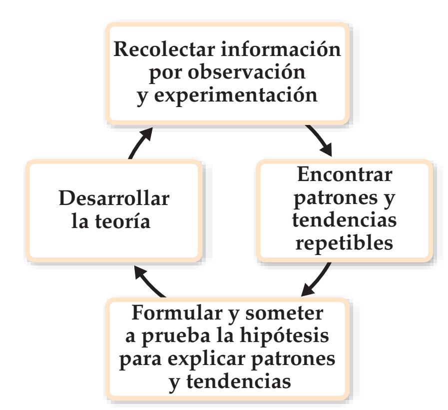
Aunque dos científicos rara vez estudian un problema exactamente de la misma manera, utilizan lineamientos para la práctica de la ciencia, los cuales se conocen como **método científico**. Como se muestra en la ▶ **FIGURA 1.16** comenzamos nuestro estudio recabando información, o *datos*, mediante la observación y la experimentación. Sin embargo, la recolección de información no es el objetivo final; más bien, se trata de encontrar un patrón o sentido del orden en nuestras observaciones y comprender el origen de ese orden.

Conforme se reúnen más datos, podemos observar patrones que puedan llevarnos a una *explicación tentativa*, o **hipótesis**, la cual nos guiará en la planeación de experimentos adicionales. Una característica clave de una buena hipótesis es que propone un mecanismo que subyace en nuestras observaciones y se puede utilizar para realizar predicciones acerca de nuevos experimentos. Si una hipótesis es suficientemente general y efectiva de manera constante para predecir los resultados de futuros experimentos, se convierte en una **teoría**, esto es, *una explicación de las causas generales de ciertos fenómenos, con evidencias o hechos considerables que la apoyan*. Por ejemplo, la teoría de la relatividad de Einstein fue una forma revolucionaria de pensar acerca del espacio y el tiempo. Sin embargo, fue más que una simple hipótesis, ya que permite hacer predicciones que pueden probarse de manera experimental. Los resultados de estos experimentos, por lo general, coincidían con las predicciones de Einstein y no podían explicarse con teorías anteriores.

A pesar de los evidentes logros de la teoría de Einstein, los científicos nunca pueden decir que se ha "probado" la teoría. Una teoría que tiene un poder predictivo excelente hoy tal vez no funcione tan bien en el futuro, conforme se cuente con más datos y se desarrolle mejor el equipo científico. Así, la ciencia está en continuo progreso.

En algún momento, podremos relacionar un gran número de observaciones en una **ley científica**, *un enunciado verbal conciso o una ecuación matemática que resume una amplia variedad de observaciones y experiencias*. Tendemos a pensar en las leyes científicas como las reglas básicas que subyacen en el funcionamiento de la naturaleza. Sin embargo, no es tanto que la materia obedezca las leyes de la naturaleza, sino que estas leyes describen el comportamiento de la materia. Conforme avancemos en el libro, pocas veces tendremos la oportunidad de comentar las dudas, los conflictos, las diferencias de personalidades y los cambios de percepción que condujeron a nuestras ideas actuales. Debemos ser conscientes de que el hecho de que podamos presentar los resultados de la ciencia de manera concisa y nítida en los libros, no significa que el progreso científico sea apacible, certero y predecible. Algunas de las ideas que presentamos en este libro necesitaron siglos para desarrollarse e implicaron a muchos científicos. Adquirimos nuestra visión del mundo natural apoyándonos en los científicos que nos precedieron. Aprovechemos esta visión. Cuando estudie, ejercite su imaginación. No tema hacer preguntas audaces cuando le vengan a la mente. ¡Podría fascinarle lo que descubra!

EJERCICIO RELACIONADO: 1.58



▲ **FIGURA 1.16 El método científico.** El método científico es un enfoque general para resolver problemas que implica hacer observaciones, confirmar que estas son reproducibles, buscar patrones en las observaciones, formular hipótesis para explicarlas y someter a prueba esas hipótesis con experimentos adicionales. Aquellas hipótesis que superan tales pruebas y demuestran su utilidad para explicar y predecir un comportamiento se conocen como teorías.

Unidades del SI

En 1960 se llegó a un acuerdo internacional que especificaba un conjunto de unidades métricas particulares adecuadas para utilizarse en las mediciones científicas. Estas unidades se conocen como **unidades del SI**, por las iniciales de su nombre en francés, *Système International d'Unités*. Este sistema tiene siete *unidades fundamentales* de las que se derivan todas las demás (▼ **TABLA 1.4**). En el presente capítulo consideraremos las unidades fundamentales de longitud, masa y temperatura.

TABLA 1.4 • Unidades fundamentales del SI

Cantidad física	Nombre de la unidad	Abreviatura
Masa	Kilogramo	kg
Longitud	Metro	m
Tiempo	Segundo	s
Temperatura	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	Mol	mol
Corriente eléctrica	Ampere	A o amp
Intensidad luminosa	Candela	cd

TABLA 1.5 • Prefijos seleccionados que se utilizan en el sistema métrico

Prefijo	Abreviatura	Significado	Ejemplo	
Peta	P	10^{15}	1 petawatt (PW)	$= 1 \times 10^{15}$ watts[a]
Tera	T	10^{12}	1 terawatt (TW)	$= 1 \times 10^{12}$ watts
Giga	G	10^{9}	1 gigawatt (GW)	$= 1 \times 10^{9}$ watts
Mega	M	10^{6}	1 megawatt (MW)	$= 1 \times 10^{6}$ watts
Kilo	k	10^{3}	1 kilowatt (kW)	$= 1 \times 10^{3}$ watts
Deci	d	10^{-1}	1 deciwatt (dW)	$= 1 \times 10^{-1}$ watt
Centi	c	10^{-2}	1 centiwatt (cW)	$= 1 \times 10^{-2}$ watt
Mili	m	10^{-3}	1 milliwatt (mW)	$= 1 \times 10^{-3}$ watt
Micro	μ[b]	10^{-6}	1 microwatt (μW)	$= 1 \times 10^{-6}$ watt
Nano	n	10^{-9}	1 nanowatt (nW)	$= 1 \times 10^{-9}$ watt
Pico	p	10^{-12}	1 picowatt (pW)	$= 1 \times 10^{-12}$ watt
Femto	f	10^{-15}	1 femtowatt (fW)	$= 1 \times 10^{-15}$ watt
Atto	a	10^{-18}	1 attowatt (aW)	$= 1 \times 10^{-18}$ watt
Zepto	z	10^{-21}	1 zeptowatt (zW)	$= 1 \times 10^{-21}$ watt

[a]El watt (W) es la unidad de potencia del SI, que es la rapidez con la que la energía se genera o se consume. La unidad del SI de la energía es el joule (J); $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ y 1 W=1 J/s.

[b]La letra griega mu.

Con las unidades del SI, se utilizan los prefijos para indicar fracciones decimales o múltiplos de varias unidades. Por ejemplo, el prefijo *mili* representa una fracción 10^{-3} o una milésima de una unidad: un miligramo (mg) es 10^{-3} gramos (g), un milímetro (mm) es 10^{-3} metros (m), y así sucesivamente. La ▲ **TABLA 1.5** presenta los prefijos más comunes en química. Cuando utilice unidades del SI y resuelva problemas a lo largo del libro, deberá estar familiarizado con el uso de la notación exponencial. Si no es así, o quiere repasarla, consulte el apéndice A.1.

Aunque las unidades que no pertenecen al SI ya casi no se utilizan, algunas aún son de uso común para los científicos. Siempre que encontremos por primera vez en el libro una unidad que no pertenece al SI, también daremos la unidad correspondiente del SI. Las relaciones entre las unidades del SI y de otros sistemas que vamos a utilizar con mayor frecuencia en este libro se presentan en la tercera de forros. Vamos a analizar cómo convertir de una a otra en la sección 1.6.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de las siguientes cantidades es la más pequeña: 1 mg, 1 μg, o 1 pg?

Longitud y masa

La unidad fundamental del SI para la *longitud* es el metro (m), una distancia ligeramente más grande que una yarda. La **masa*** es una medida de la cantidad de materia en un objeto. La unidad fundamental del SI para la masa es el kilogramo (kg), que equivale aproximadamente a 2.2 libras (lb). Esta unidad fundamental es inusual ya que utiliza un prefijo, *kilo*-, en lugar de solo la palabra *gramo*. Obtenemos otras unidades de masa añadiendo prefijos a la palabra *gramo*.

EJERCICIO RESUELTO 1.2 Uso de prefijos métricos

¿Cuál es el nombre de la unidad que equivale a: ***a***) 10^{-9} gramos, ***b***) 10^{-6} segundos, ***c***) 10^{-3} metros?

SOLUCIÓN

En cada caso podemos remitirnos a la tabla 1.5 para encontrar el prefijo relacionado con cada una de las fracciones decimales: ***a***) nanogramo, ng, ***b***) microsegundo, μs, ***c***) milímetro, mm.

*Con frecuencia se piensa, erróneamente, que la masa y el peso son lo mismo. El peso de un objeto es la fuerza que ejerce la gravedad sobre su masa. En el espacio, donde las fuerzas gravitacionales son muy débiles, un astronauta puede no tener peso, pero es imposible que no tenga masa. La masa del astronauta en el espacio es la misma que en la Tierra.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) ¿Cuántos picómetros hay en un metro? ***b***) Exprese 6.0×10^3 m, utilizando un prefijo para reemplazar la potencia de 10. ***c***) Utilice la notación exponencial para expresar 4.22 mg en gramos. ***d***) Utilice notación decimal para expresar 4.22 mg en gramos.

Respuestas: ***a***) 10^{12} pm, ***b***) 6.0 km, ***c***) 4.22×10^{-3} g, ***d***) 0.00422 g

Temperatura

La *temperatura* es una medida del calor o frío de un objeto; es una propiedad física que determina la dirección del flujo de calor. El calor siempre fluye de manera espontánea de una sustancia que se encuentra a mayor temperatura hacia otra a menor temperatura. Por eso sentimos el influjo del calor cuando tocamos un objeto caliente, y sabemos que ese objeto está a mayor temperatura que nuestra mano.

Las escalas de temperatura que se utilizan por lo regular en estudios científicos son la Celsius y la Kelvin. La **escala Celsius** se basó originalmente en la asignación de 0 °C al punto de congelación del agua, y de 100 °C a su punto de ebullición en el nivel del mar (▼ **FIGURA 1.17**).

La **escala Kelvin** es la escala de temperatura del SI, y la unidad de temperatura de dicha escala es el *kelvin* (K). En esta escala el cero es la temperatura más baja que se pueda alcanzar, la cual equivale a −273.15 °C, una temperatura a la que llamamos *cero absoluto*. Tanto la escala Celsius como la Kelvin tienen unidades del mismo tamaño, es decir, un grado kelvin tiene el mismo tamaño que un grado Celsius. De este modo, las escalas Kelvin y Celsius se relacionan de la siguiente forma:

$$\text{K} = {}^\circ\text{C} + 273.15 \qquad [1.1]$$

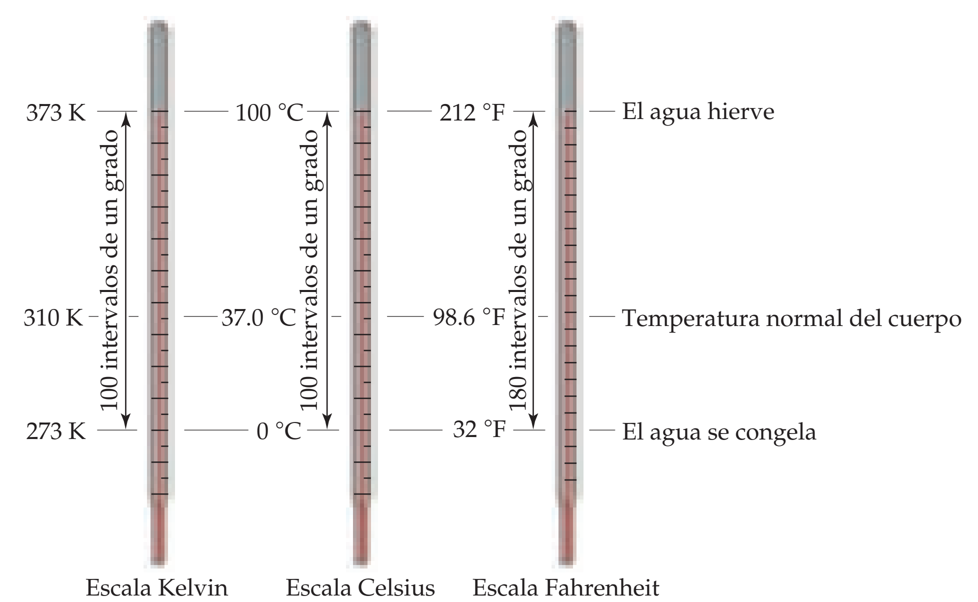
El punto de congelación del agua, 0 °C, es 273.15 K (figura 1.17). Observe que no utilizamos el símbolo de grado (°) con temperaturas en la escala Kelvin.

La escala común de temperatura en Estados Unidos es la *escala Fahrenheit*, que no suele utilizarse en estudios científicos. En dicha escala el agua se congela a 32 °F y hierve a 212 °F. Las escalas Fahrenheit y Celsius se relacionan de la siguiente forma:

$$^\circ\text{C} = \frac{5}{9}(^\circ\text{F} - 32) \quad \text{o} \quad ^\circ\text{F} = \frac{9}{5}(^\circ\text{C}) + 32 \qquad [1.2]$$

IMAGINE

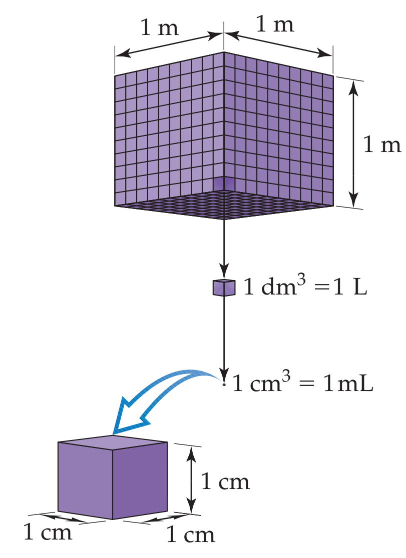
Verdadero o falso: El “tamaño” de un grado en la escala de Celsius es igual al “tamaño” de un grado en la escala Kelvin.



◀ **FIGURA 1.17 Comparación de las escalas de temperatura Kelvin, Celsius y Fahrenheit.**

IMAGINE

¿Cuántas botellas de 1 L se requieren para contener 1 m^3 de líquido?



▲ **FIGURA 1.18 Relaciones volumétricas.** El volumen ocupado por un cubo que mide 1 m por lado es de un metro cúbico, 1 m^3. Cada metro cúbico contiene 1000 dm^3. Un litro representa el mismo volumen que un decímetro cúbico, 1 L = 1 dm^3. Cada decímetro cúbico contiene 1000 centímetros cúbicos, 1 dm^3 = 1000 cm^3. Cada centímetro cúbico equivale a 1 mililitro, 1 cm^3 = 1 mL.

EJERCICIO RESUELTO 1.3 Conversión de unidades de temperatura

Si un individuo que pronostica el tiempo predice que la temperatura del día alcanzará los 31 °C, ¿cuál es la temperatura en ***a***) K, ***b***) °F?

SOLUCIÓN

a) Al utilizar la ecuación 1.1, tenemos K = 31 + 273 = 304 K.

b) Al utilizar la ecuación 1.2, tenemos $°\text{F} = \frac{9}{5}(31) + 32 = 56 + 32 = 88\ °\text{F}$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El etilenglicol, el principal ingrediente de los anticongelantes, se congela a −11.5 °C. ¿Cuál es su punto de congelación en ***a***) K, ***b***) °F?

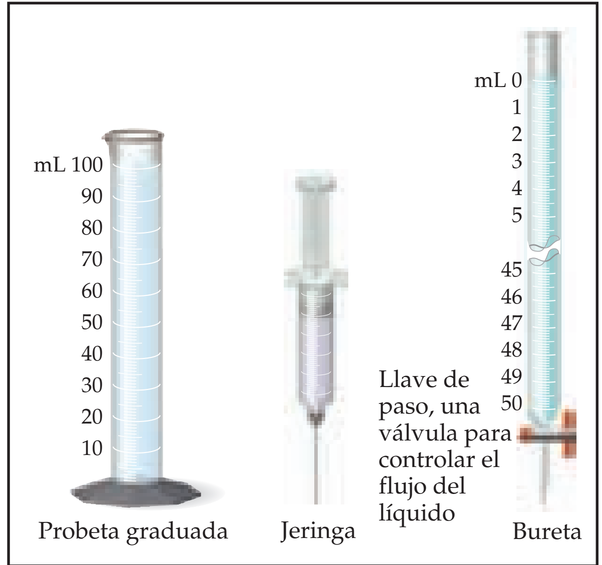
Respuestas: ***a***) 261.7 K, ***b***) 11.3 °F

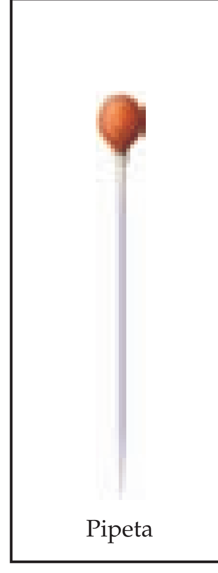
Unidades derivadas del SI

Las unidades fundamentales del SI se utilizan para obtener las *unidades derivadas*. Para ello, utilizamos la ecuación que define la cantidad y sustituimos las unidades fundamentales adecuadas. Por ejemplo, la rapidez se define como la razón entre la distancia recorrida y un lapso de tiempo. Entonces, la unidad SI para la rapidez es m/s, la cual leemos como "metros por segundo"; se trata de una unidad derivada, la unidad SI para la distancia (longitud), m, dividida entre la unidad SI para el tiempo, s. Dos unidades derivadas comunes en química son las de volumen y densidad.

Volumen

El *volumen* de un cubo está dado por su longitud elevada al cubo (longitud)^3. Por lo tanto, la unidad derivada SI para el volumen es la unidad SI para la longitud, m, elevada a la tercera potencia. El metro cúbico, m^3, es el volumen de un cubo que mide 1 m por cada lado (◀ **FIGURA 1.18**). Las unidades más pequeñas, tales como centímetros cúbicos, cm^3 (algunas veces representados como cc), se utilizan con frecuencia en química. Otra unidad de volumen comúnmente utilizada es el *litro* (L), que equivale a un decímetro cúbico, dm^3, y es ligeramente mayor que un cuarto de galón. (El litro es la primera unidad métrica que hemos encontrado que *no* pertenece al SI). En un litro hay 1000 mililitros (mL) y 1 mL representa el mismo volumen que 1 cm^3: 1 mL = 1 cm^3. El material de laboratorio que se utiliza con mayor frecuencia en química para medir el volumen se ilustra en la ▼ **FIGURA 1.19**.







Estos entregan volúmenes **variables**

La pipeta **entrega** un volumen **específico**

El matraz volumétrico **contiene** un volumen específico

▲ **FIGURA 1.19 Material de vidrio volumétrico que se emplea comúnmente.**

Las jeringas, buretas y pipetas expulsan los líquidos con mayor precisión que las probetas graduadas. Los matraces volumétricos se utilizan para contener volúmenes específicos de líquido.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de las siguientes cantidades representa una medición de volumen: 15 m^2; 2.5×10^2 m^3; 5.77 L/s? ¿Cómo lo sabe?

Densidad

La **densidad** se define como la cantidad de masa por unidad de volumen de la sustancia:

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \quad [1.3]$$

Las densidades de los sólidos y los líquidos comúnmente se expresan en unidades de gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) o en gramos por mililitro (g/mL). Las densidades de algunas sustancias comunes aparecen en la ▶ TABLA 1.6. No es coincidencia que la densidad del agua sea de 1.00 g/mL; el gramo originalmente se definió como la masa de 1 mL de agua a una temperatura específica. Debido a que la mayoría de las sustancias cambian de volumen cuando se calientan o se enfrían, las densidades dependen de la temperatura, por lo que esta última debe especificarse cuando se reportan densidades. Si no se reporta la temperatura, suponemos que esta es de 25 °C, cercana a la temperatura ambiente.

Los términos *densidad* y *peso* algunas veces se confunden. Una persona que afirma que el hierro pesa más que el aire generalmente quiere decir que el hierro tiene una densidad mayor que la del aire; 1 kg de aire tiene la misma masa que 1 kg de hierro, pero este último ocupa un menor volumen, pues tiene una mayor densidad. Si combinamos dos líquidos que no se mezclan, el menos denso flotará sobre el más denso.

TABLA 1.6 • Densidades de algunas sustancias seleccionadas, a 25 °C

Sustancia	Densidad (g/cm^3)
Aire	0.001
Madera balsa	0.16
Etanol	0.79
Agua	1.00
Etilenglicol	1.09
Azúcar de mesa	1.59
Sal de mesa	2.16
Hierro	7.9
Oro	19.32

EJERCICIO RESUELTO 1.4 Determinación y uso de la densidad para determinar el volumen o la masa

a) Calcule la densidad del mercurio si 1.00×10^2 g ocupan un volumen de 7.36 cm^3.
b) Calcule el volumen de 65.0 g de metanol líquido (alcohol de madera) si su densidad es 0.791 g/mL.
c) ¿Cuál es la masa en gramos de un cubo de oro (densidad = 19.32 g/cm^3) si la longitud de cada arista del cubo es de 2.00 cm?

SOLUCIÓN

a) Conocemos la masa y el volumen; a partir de la ecuación 1.3 se obtiene

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{1.00 \times 10^2\ \text{g}}{7.36\ \text{cm}^3} = 13.6\ \text{g/cm}^3$$

b) Si despejamos al volumen a partir de la ecuación 1.3 y después utilizamos la masa y la densidad indicadas, tenemos

$$\text{Volumen} = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} = \frac{65.0\ \text{g}}{0.791\ \text{g/mL}} = 82.2\ \text{mL}$$

c) Podemos calcular la masa a partir del volumen del cubo y su densidad. El volumen de un cubo está dado por la longitud de su arista al cubo:

$$\text{Volumen} = (2.00\ \text{cm})^3 = (2.00)^3\ \text{cm}^3 = 8.00\ \text{cm}^3$$

Si resolvemos la ecuación 1.3 para despejar la masa y sustituimos el volumen y la densidad del cubo, tenemos

$$\text{Masa} = \text{volumen} \times \text{densidad} = (8.00\ \text{cm}^3)(19.32\ \text{g/cm}^3) = 155\ \text{g}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) Calcule la densidad de una muestra de cobre de 374.5 g si tiene un volumen de 41.8 cm^3. ***b***) Un estudiante necesita 15.0 g de etanol para un experimento. Si la densidad del etanol es 0.789 g/mL, ¿cuántos mililitros de etanol se necesitan? ***c***) ¿Cuál es la masa, en gramos, de 25.0 mL de mercurio (densidad = 13.6 g/mL)?

Respuestas: ***a***) 8.96 g/cm^3, ***b***) 19.0 mL, ***c***) 340 g

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

La química en las noticias

Puesto que la química desempeña una función tan importante en nuestras vidas, casi a diario aparecen notas informativas sobre cuestiones de importancia química en los medios de comunicación. Algunas de ellas hablan sobre avances recientes en el desarrollo de nuevos medicamentos, materiales y procesos. Otras tratan sobre energía, cuestiones ambientales y seguridad pública. Conforme estudie química, esperamos que desarrolle las habilidades para comprender mejor la importancia que esta ciencia tiene en su vida. A continuación resumimos algunas notas recientes en las que la química desempeña una función.

Combustibles biológicos

Con la Ley de Política Energética de 2005, el Congreso de Estados Unidos dio gran impulso a los combustibles derivados de la biomasa (plantas o algas) como una alternativa renovable al uso de la gasolina. La ley de 2005 fue seguida por la Ley de Seguridad e Independencia de 2007, la cual requirió que en 2008 se mezclaran con gasolina 9.0 mil millones de galones del llamado combustible renovable; la cifra se estableció en 11.1 mil millones de galones para 2009 y en 36 mil millones de galones para 2022. En la actualidad, Estados Unidos consume alrededor de 140 mil millones de galones de gasolina por año.

El etanol derivado del maíz domina actualmente las alternativas con un 40% de toda la gasolina que ahora contiene etanol. Una mezcla de 10% de etanol y 90% de gasolina, llamada E10, es la más común, ya que puede utilizarse casi en cualquier vehículo. Las mezclas de 85% de etanol y 15% de gasolina, llamadas E85, también se encuentran disponibles, pero pueden utilizarse solo en motores especialmente modificados (► FIGURA 1.20).



◄ **FIGURA 1.20** **Una bomba de gasolina que despacha E85, una mezcla de 85% de etanol y 15% de gasolina.**

Sin embargo, el uso de cultivos de alimentos para producir combustible destinado al transporte no es una solución a largo plazo para el problema energético. En 2006, investigadores de la Universidad de Minnesota calcularon que “aun cuando se dedicara toda la producción de maíz y soya de Estados Unidos a la producción de biocombustibles, solo alcanzaría para satisfacer el 12% de la demanda de gasolina y el 6% de la demanda de diesel”. Para convertir una gama más amplia de material vegetal en combustibles, a través de una fracción mucho mayor de los vegetales disponibles, sería necesario elevar estas cifras de manera sustancial. Debido a que la celulosa de la que está constituida la mayoría de las plantas no se convierte fácilmente en etanol, se necesitaría mucha investigación para resolver este desafiante problema. Mientras tanto, vale la pena reflexionar que una mejora del 3% en la eficiencia del combustible utilizado en los vehículos desplazaría el uso de más gasolina que toda la producción de etanol en 2006 de Estados Unidos. Una alternativa al etanol se basa en lograr que ciertos microorganismos produzcan moléculas que se puedan utilizar como combustible. En 2009 la empresa de investigación e ingeniería ExxonMobil se asoció con una compañía de reciente creación, Synthetic Genomics, para encontrar cepas de algas fotosintéticas que produjeran de manera eficiente petróleo e hidrocarburos a partir de la luz solar y del dióxido de carbono.

Avances en energía solar

En la década de 1970, en el punto más álgido de la crisis del petróleo, se realizó una gran cantidad de investigación en materia de energía renovable, como la energía solar. Después de que pasó la crisis del petróleo, y la gasolina bajó de precio y pudo conseguirse fácilmente, la investigación relacionada con la energía solar dejó de ser prioritaria. Con el aumento más reciente de los precios de la gasolina y una mayor conciencia de que la quema de combustibles fósiles contribuye al calentamiento global, la investigación de energía solar vuelve a estar en boga.

1.5 INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES

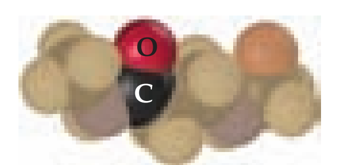
En el trabajo científico encontramos dos tipos de números: los *números exactos* (aquellos cuyos valores se conocen con exactitud) y los *números inexactos* (aquellos cuyos valores suponen cierta incertidumbre). La mayoría de los números exactos que encontraremos en este curso tienen valores definidos. Por ejemplo, en una docena de huevos hay exactamente 12 huevos, en un kilogramo hay exactamente 1000 g, en una pulgada hay exactamente 2.54 cm. El número 1 de cualquier factor de conversión entre unidades, como en 1 m = 100 cm o 1 kg = 2.2046 lb, es un número exacto. Los números exactos también pueden resultar del conteo de objetos. Por ejemplo, podemos contar el número exacto de canicas en un bote, o el número exacto de personas en un salón de clases.

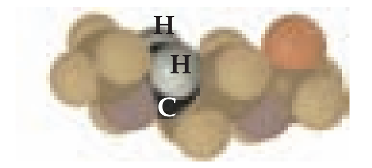
Los números que se obtienen por mediciones siempre son *inexactos*. El equipo utilizado para medir cantidades tiene limitaciones inherentes (errores de equipo), y hay diferencias en la forma en que las personas realizan la misma medición (errores humanos). Suponga que a diez estudiantes con diez balanzas se les da la misma moneda para que determinen su masa.

La cantidad de radiación solar que llega a la Tierra cada día es enorme, y si pudiéramos aprovecharla de manera eficiente, nuestras necesidades de energía se podrían satisfacer fácilmente. Los paneles solares como los que se muestran en la figura 1.2*a* tienen aproximadamente 10% de eficiencia en la conversión de luz en electricidad. Sin embargo, el almacenamiento de la energía solar sigue siendo un área importante de investigación: ¿Cómo podemos captar la energía solar para su uso cuando el Sol no brilla? Una posible respuesta es almacenar la energía en los enlaces químicos. Un material nuevo y prometedor, reportado por primera vez en 2008, es un compuesto de cobalto que puede convertir el agua en oxígeno en presencia de la luz solar. El hidrógeno también se puede generar a partir de la luz solar en el agua, pero utilizando un compuesto diferente para facilitar la reacción. Así, es posible generar electricidad mediante la combinación del hidrógeno y el oxígeno en una celda de combustible.

Antibiótico importante modificado para combatir la resistencia de las bacterias

La vancomicina es un antibiótico de último recurso, que se utiliza solo cuando otros agentes antibacterianos no son eficaces. Algunas bacterias han desarrollado cierta resistencia a la vancomicina, lo que llevó a los investigadores a modificar la estructura molecular de la sustancia con la finalidad de hacerla más eficaz para exterminar bacterias. Este método se basó en el conocimiento de que la vancomicina funciona uniéndose a una proteína que es esencial para formar las paredes de la célula bacteriana. Los investigadores lograron sintetizar un antibiótico análogo a la vancomicina, en el que un grupo CO de la molécula se transforma en un grupo CH_2 (▼ **FIGURA 1.21**). Esta modificación molecular incrementa la afinidad de los enlaces del compuesto en las paredes celulares de las bacterias resistentes a la vancomicina, haciendo al análogo 100 veces más activo que esta última contra las bacterias resistentes.





▲ **FIGURA 1.21 Comparación de grupos CO y CH_2.** La molécula de la izquierda contiene un grupo CO, y la que aparece a la derecha contiene un grupo CH_2. La sutil diferencia entre estas dos moléculas es similar a la que se produjo cuando se modificó la estructura de la molécula más compleja de vancomicina.

Sustitución de las bombillas eléctricas gracias a la química

Si quiere salvar al mundo del calentamiento global, puede iniciar por sustituir las bombillas incandescentes. En 2001 aproximadamente el 22% de toda la electricidad generada en Estados Unidos se destinó a la iluminación. Este número sorprendentemente elevado se debe, en parte, al hecho de que las bombillas incandescentes convierten solo el 5% de la energía que se les suministra en luz visible y solo duran 1000 horas en promedio. Las lámparas fluorescentes compactas son más eficientes (20% de su energía de salida se convierte en luz visible) y duran más tiempo (hasta 15,000 horas), pero contienen mercurio, un elemento tóxico cuya eliminación es problemática. Una alternativa prometedora para la sustitución de las bombillas son los diodos de emisión de luz (LED). Los LED rojos se fabricaron por primera vez en 1962. Como resultado de subsiguientes mejoras en eficiencia y el desarrollo de otros colores, los LED ahora se utilizan en los semáforos, en las luces traseras de los automóviles y en una gran cantidad de aplicaciones electrónicas. Estos dispositivos de "estado sólido" no contienen mercurio, pueden lograr eficiencias de hasta el 50% y tienen una vida útil más larga (los LED rojos duran hasta 100,000 horas). Con los avances en investigación y desarrollo, los costos van a la baja, de tal forma que algunas ciudades pequeñas están reemplazando su alumbrado público con LED blancos (▼ **FIGURA 1.22**).



▲ **FIGURA 1.22 Iluminación con LED.** Ann Arbor, Michigan, ha sustituido su alumbrado público incandescente por LED blancos. La ciudad estima que con el cambio ahorrará $100,000 al año y reducirá las emisiones anuales de gases de invernadero en 267 toneladas.

Es probable que las diez mediciones varíen un poco entre sí por diversas razones. Las balanzas pueden estar calibradas de manera ligeramente distinta, y es probable que haya diferencias en la forma en que cada estudiante lee la masa de la balanza. Recuerde: *siempre existe incertidumbre en las cantidades medidas.*

 **PIÉNSELO UN POCO**

¿Cuál de las siguientes es una cantidad inexacta?
a) el número de personas en su clase de química,
b) la masa de una moneda,
c) el número de gramos en un kilogramo.

Precisión y exactitud

Los términos *precisión* y *exactitud* con frecuencia se utilizan para explicar las incertidumbres de los valores medidos. La **precisión** es la medida de qué tanto coinciden las mediciones individuales entre sí. La **exactitud** se refiere a qué tanto coinciden las mediciones individuales

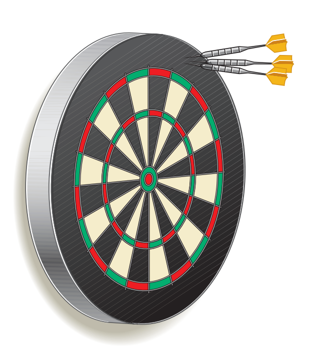


IMAGINE

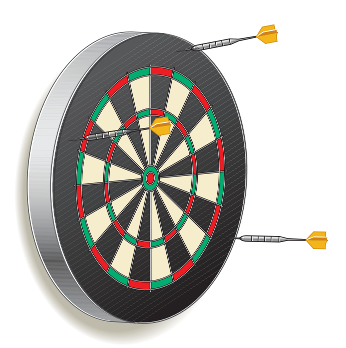
¿Cómo se colocan los dardos en el blanco para el caso de "buena exactitud, mala precisión"?



Buena exactitud
Buena precisión



Mala exactitud
Buena precisión



Mala exactitud
Mala precisión

▲ **FIGURA 1.23** **Precisión y exactitud.**

con el valor correcto o "verdadero". La analogía con dardos distribuidos en un tablero representado en la ◀ **FIGURA 1.23** ilustra la diferencia entre estos dos conceptos.

En el laboratorio a menudo realizamos varios "ensayos" del mismo experimento y promediamos los resultados. La precisión de las mediciones con frecuencia se expresa en términos de la *desviación estándar* (apéndice A.5), la cual refleja qué tanto difieren las mediciones individuales del promedio. Si cada vez obtenemos casi el mismo valor, es decir, si la desviación estándar es pequeña, ganamos confianza en nuestras mediciones. Sin embargo, la figura 1.23 nos recuerda que mediciones precisas podrían ser inexactas. Por ejemplo, si una balanza muy sensible está mal calibrada, las masas que medimos podrían ser consistentemente grandes o pequeñas. Serán inexactas aun cuando sean precisas.

Cifras significativas

Suponga que determina la masa de una moneda en una balanza capaz de medir hasta 0.0001 g. Podríamos informar que la masa es de 2.2405 ± 0.0001 g. La notación ± (que se lee "más menos") expresa la magnitud de la incertidumbre de su medición. En muchos trabajos científicos omitimos la notación ±, en el entendido de que *siempre hay cierta incertidumbre en el último dígito de una cantidad medida*.

La ▼ **FIGURA 1.24** muestra un termómetro cuya columna líquida está entre dos marcas de la escala. Podemos leer ciertos dígitos de la escala y estimar el dígito incierto. Al ver que el líquido se encuentra entre 25 y 30 °C, estimamos que la temperatura es de 27 °C, sin estar completamente seguros del segundo dígito de nuestra medición.

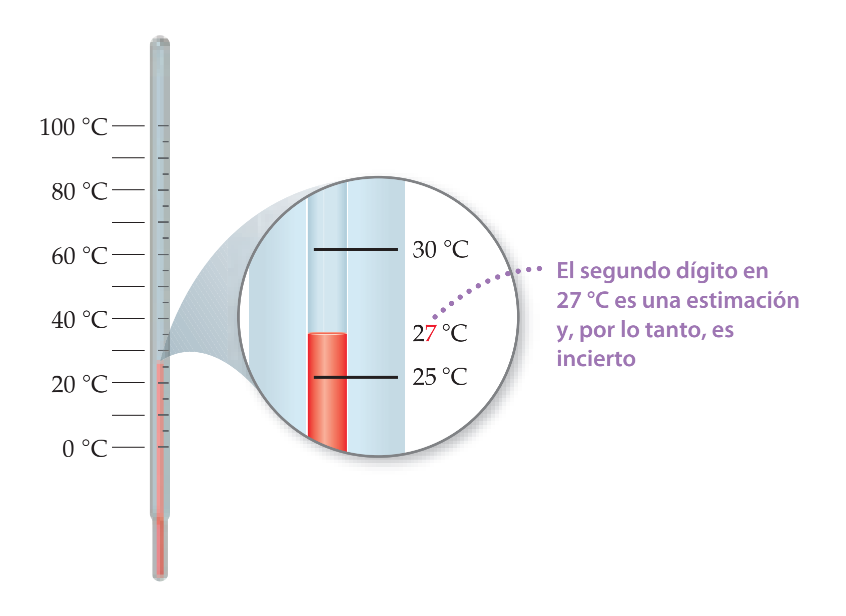
Todos los dígitos de una cantidad medida, incluido el dígito incierto, se conocen como **cifras significativas**. Una masa medida, que se reporta como 2.2 g, tiene dos cifras significativas, mientras que una que se reporta como 2.2405 g, tiene cinco cifras significativas. Cuanto mayor sea el número de cifras significativas, mayor será la certidumbre implícita en la medición.

EJERCICIO RESUELTO 1.5 **Cómo relacionar las cifras significativas con la incertidumbre de una medición**

¿Qué diferencia existe entre los valores medidos 4.0 g y 4.00 g?

SOLUCIÓN

El valor 4.0 tiene dos cifras significativas, mientras que 4.00 tiene tres. Esta diferencia implica que 4.0 tiene más incertidumbre. Una masa reportada como 4.0 g indica que la incertidumbre se encuentra en la primera posición decimal de la medición. Así, la masa podría ser cualquiera entre 3.9 y 4.1 g, que se puede representar como 4.0 ± 0.1 g. Una masa reportada como 4.00 g indica que la incertidumbre está en el segundo lugar decimal. Así, el valor de la masa podría estar entre 3.99 y 4.01 g, lo cual se puede representar como 4.00 ± 0.01 g. (Sin más información, no podemos asegurar si la diferencia en las incertidumbres de dos mediciones refleja la precisión o la exactitud de la medición).

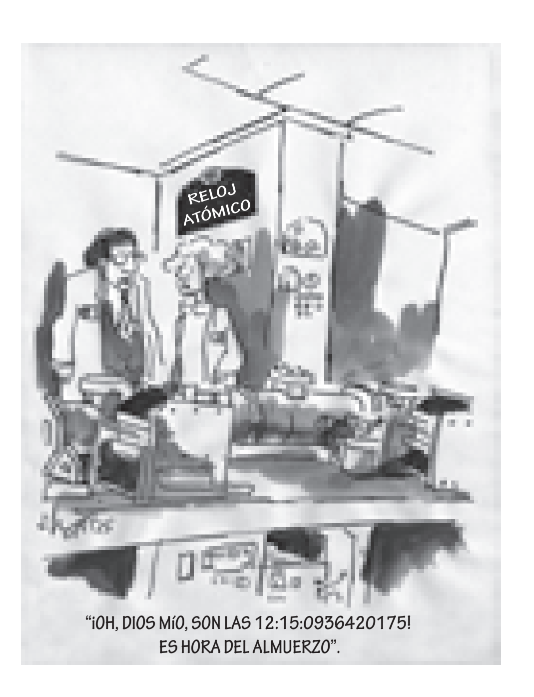


▶ **FIGURA 1.24** **Incertidumbre y cifras significativas en una medición.**

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra con una masa de aproximadamente 25 g se coloca en una balanza que tiene una precisión de ±0.001 g. ¿Cuántas cifras significativas deberían reportarse para esta medición?

Respuesta: Cinco, como en la medición 24.995 g, donde la incertidumbre se encuentra en la tercera posición decimal.



"¡OH, DIOS MÍO, SON LAS 12:15:0936420175! ES HORA DEL ALMUERZO".

Para determinar el número de cifras significativas de una medición debidamente reportada, lea el número de izquierda a derecha, contando los dígitos a partir del primero diferente de cero. *En cualquier medición debidamente reportada, todos los dígitos diferentes de cero son significativos*. Sin embargo, los ceros pueden utilizarse como parte del valor medido o simplemente para localizar el punto decimal. Por lo tanto, los ceros pueden ser significativos o no, según como aparezcan en el número:

1. Los ceros que están *entre* dígitos diferentes de cero siempre son significativos: 1005 kg (cuatro cifras significativas); 7.03 cm (tres cifras significativas).
2. Los ceros *al comienzo* de un número nunca son significativos; simplemente indican la posición del punto decimal, 0.02 g (una cifra significativa); 0.0026 cm (dos cifras significativas).
3. Los ceros que están *al final* de un número son significativos si el número incluye un punto decimal, 0.0200 g (tres cifras significativas); 3.0 cm (dos cifras significativas).

Cuando un número termina con ceros, pero no tiene punto decimal, surge un problema. En tales casos, es normal suponer que los ceros no son significativos. La notación exponencial (apéndice A.1) puede utilizarse para indicar claramente si los ceros al final de un número son significativos. Por ejemplo, una masa de 10,300 g se puede expresar en notación exponencial mostrando tres, cuatro o cinco cifras significativas, según se haya obtenido la medición:

1.03×10^4 g	(tres cifras significativas)
1.030×10^4 g	(cuatro cifras significativas)
1.0300×10^4 g	(cinco cifras significativas)

En estos números, todos los ceros a la derecha del punto decimal son significativos (reglas 1 y 3). (El término exponencial 10^4 no se agrega al número de cifras significativas).


EJERCICIO RESUELTO 1.6 **Determinación del número de cifras significativas en una medición**

¿Cuántas cifras significativas hay en cada uno de los siguientes números? (Suponga que cada uno representa una cantidad medida): ***a***) 4.003, ***b***) 6.023×10^{23}, ***c***) 5000.

SOLUCIÓN

a) Cuatro; los ceros son cifras significativas. ***b***) Cuatro; el término exponencial no se agrega al número de cifras significativas. ***c***) Uno. Suponemos que los ceros no son significativos cuando no hay punto decimal. Si el número tiene más cifras significativas, se debe emplear el punto decimal, o bien, el número se debe escribir en notación exponencial. Por lo tanto, 5000. tiene cuatro cifras significativas, mientras que 5.00×10^3 tiene tres.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántas cifras significativas tiene cada una de las siguientes mediciones: ***a***) 3.549 g, ***b***) 2.3×10^4 cm, ***c***) 0.00134 m^3?

Respuestas: ***a***) cuatro, ***b***) dos, ***c***) tres.

Cifras significativas en el desarrollo de cálculos

Cuando utilizamos las cantidades medidas para realizar cálculos, *la medición más incierta limita la certidumbre de la cantidad calculada y, por lo tanto, determina el número de cifras significativas en la respuesta final*. La respuesta final debe reportarse solo con un dígito de incertidumbre. Para dar seguimiento a las cifras significativas cuando realicemos cálculos, con frecuencia utilizaremos dos reglas, una para la suma y la resta, y otra para la multiplicación y la división.

1. Al *sumar* y *restar*, el resultado tiene el mismo número de posiciones decimales que la medición con menos posiciones decimales. Cuando el resultado incluye más del número correcto de cifras significativas, debe redondearse. Considere el siguiente ejemplo en el que los dígitos inciertos aparecen en color:

Este número limita el	20.42	← dos posiciones decimales
número de cifras significativas	1.322	← tres posiciones decimales
en el resultado →	83.1	← una posición decimal
	104.842	← se redondea a una posición decimal (104.8)

Reportamos el resultado como 104.8, porque 83.1 tiene solo una posición decimal.

2. Al *multiplicar* y *dividir*, el resultado incluye el mismo número de cifras significativas que la medición con menos cifras significativas. Cuando el resultado incluye más del número correcto de cifras significativas, debe redondearse. Por ejemplo, el área de un rectángulo cuyo largo y ancho medidos son 6.221 y 5.2 cm, debe reportarse como 32 cm^2, aunque una calculadora muestre el producto con más dígitos:

$$\text{Área} = (6.221\ \text{cm})(5.2\ \text{cm}) = 32.3492\ \text{cm}^2 \Rightarrow \text{redondeamos a } 32\ \text{cm}^2$$

ya que 5.2 tiene dos cifras significativas.

Observe que en la suma y la resta se cuentan las posiciones decimales para determinar cuántos dígitos se deben reportar en el resultado, mientras que en la multiplicación y la división se cuentan las cifras significativas para determinarlos.

Cuando se determina la respuesta final de una cantidad calculada, los *números exactos* se pueden tratar como si tuvieran un número infinito de cifras significativas. De este modo, cuando decimos que "hay 12 pulgadas en un pie", el número 12 es exacto y no tenemos que preocuparnos por el número de cifras significativas en él.

Al *redondear números*, observe, entre los dígitos que se van a eliminar, aquel que se encuentra más a la izquierda:

- Si de los números por eliminar, el dígito que se ubica más a la izquierda es menor que 5, el número anterior a este permanece sin cambio. Así, al redondear 7.248 a dos cifras significativas, obtenemos 7.2.
- Si de los números por eliminar, el dígito que se ubica más a la izquierda es mayor que o igual a 5, el número anterior a este se incrementa en 1. Así, al redondear 4.735 a tres cifras significativas, obtenemos 4.74, y si redondeamos 2.376 a dos cifras significativas, obtenemos 2.4.*

EJERCICIO RESUELTO 1.7 **Determinación del número de cifras significativas en cantidades calculadas**

El ancho, largo y alto de una pequeña caja son 15.5, 27.3 y 5.4 cm, respectivamente. Calcule el volumen de la caja utilizando el número correcto de cifras significativas en su respuesta.

SOLUCIÓN

Al reportar el volumen, solo podemos mostrar las cifras significativas definidas por la dimensión con la menor cantidad de cifras significativas, que en este caso es la altura (dos cifras significativas):

$$\text{Volumen} = \text{ancho} \times \text{largo} \times \text{alto}$$
$$= (15.5\ \text{cm})\ (27.3\ \text{cm})\ (5.4\ \text{cm}) = 2285.01\ \text{cm}^3 \Rightarrow 2.3 \times 10^3\ \text{cm}^3$$

Cuando utilizamos una calculadora para realizar estas operaciones, la pantalla muestra 2285.01, que debemos redondear a dos cifras significativas. Debido a que el número resultante es 2300, es mejor expresarlo en notación exponencial, 2.3×10^3, para mostrar claramente dos cifras significativas.

*Es probable que su profesor utilice una ligera variante de la regla cuando el dígito por eliminar ubicado más a la izquierda es exactamente 5, si no hay dígitos que le siguen o cuando solo hay ceros a continuación. Una práctica común es redondear hacia arriba, es decir, hacia el siguiente número mayor si el número por obtener es par, y hacia abajo, es decir, hacia el siguiente número menor, en caso contrario. Así, 4.7350 se redondea como 4.74, y 4.7450 también se redondea como 4.74.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Un corredor tarda 10.5 s en recorrer 100.00 m. Calcule su rapidez promedio en metros por segundo, y exprese el resultado con el número correcto de cifras significativas.

Respuesta: 9.52 m/s (tres cifras significativas)

EJERCICIO RESUELTO 1.8 **Determinación del número de cifras significativas en una cantidad calculada**

Un gas a 25 °C llena un recipiente cuyo volumen es de 1.05×10^3 cm^3. El recipiente y el gas, en conjunto, tienen una masa de 837.6 g. El recipiente vacío tiene una masa de 836.2 g. ¿Cuál es la densidad del gas a 25 °C?

SOLUCIÓN

Para calcular la densidad debemos conocer tanto la masa como el volumen del gas. La masa del gas es simplemente la diferencia entre la masa del recipiente lleno y la masa del recipiente vacío:

$$(837.6 - 836.2)\text{ g} = 1.4\text{ g}$$

Al restar números, determinamos el número de cifras significativas en nuestro resultado, contando las posiciones decimales de cada cantidad. En este caso, cada cantidad tiene una posición decimal; por lo tanto, la masa del gas, 1.4 g, tiene una posición decimal.

Si utilizamos el volumen indicado en la pregunta, 1.05×10^3 cm^3, y la definición de densidad, obtenemos

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{1.4\text{ g}}{1.05 \times 10^3\text{ cm}^3}$$
$$= 1.3 \times 10^{-3}\text{ g/cm}^3 = 0.0013\text{ g/cm}^3$$

Al dividir cantidades, determinamos el número de cifras significativas de nuestro resultado, contando el número de cifras significativas en cada cantidad. En nuestra respuesta hay dos cifras significativas que corresponden al menor número de cifras significativas en los dos números de la división. Observe que en este ejemplo, al seguir las reglas para determinar cifras significativas, se obtiene una respuesta que solo incluye dos cifras significativas, aun cuando cada una de las cantidades medidas tenga al menos tres cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Con cuántas cifras significativas debe medirse la masa del recipiente (con y sin gas) del ejercicio resuelto 1.8, para que la densidad por calcular tenga tres cifras significativas?

Respuesta: Cinco. (Para que la diferencia entre las dos masas tenga tres cifras significativas, tanto la masa del recipiente lleno como la del vacío deben tener dos posiciones decimales. Por lo tanto, cada masa debe medirse con cinco cifras significativas).

Cuando un cálculo implica dos o más pasos y usted anota las respuestas de los pasos intermedios, conserve al menos un dígito no significativo para las respuestas intermedias. Este procedimiento garantiza que los pequeños errores de redondeo de cada paso no se combinen y afecten el resultado final. Cuando utilice una calculadora, introduzca los números tal como se informan y solo redondee la respuesta final. Los errores de redondeo acumulados pueden ser la causa de pequeñas diferencias entre los resultados que obtenga y las respuestas dadas en el libro para problemas numéricos.

1.6 ANÁLISIS DIMENSIONAL

A lo largo del libro utilizamos un método llamado **análisis dimensional** como una herramienta para la solución de problemas. En este método, las unidades se multiplican, se dividen o se "eliminan" entre sí. El análisis dimensional ayuda a garantizar que las soluciones a los problemas tengan las unidades adecuadas. Además, brinda una forma sistemática para resolver muchos problemas numéricos y verificar nuestras soluciones para detectar posibles errores.

La clave para utilizar el análisis dimensional es el uso correcto de los factores de conversión para cambiar de una unidad a otra. Un **factor de conversión** es una fracción cuyo numerador y denominador representan la misma cantidad expresada en unidades diferentes. Por ejemplo, 2.54 cm y 1 in representan la misma longitud, 2.54 cm = 1 in. Esta relación nos permite escribir dos factores de conversión:

$$\frac{2.54\text{ cm}}{1\text{ in}} \quad \text{y} \quad \frac{1\text{ in}}{2.54\text{ cm}}$$

Utilizamos el primero de estos factores para convertir pulgadas en centímetros. Por ejemplo, la longitud en centímetros de un objeto que mide 8.50 pulgadas de largo está dada por

$$\text{Número de centímetros} = (8.50\ \cancel{in})\frac{2.54\ cm}{1\ \cancel{in}} = 21.6\ cm$$

Unidad deseada

Unidad dada

La unidad de pulgadas en el denominador del factor de conversión elimina la unidad de pulgadas del dato proporcionado (8.50 *in*). La unidad de centímetros en el numerador del factor de conversión se vuelve la unidad de la respuesta final. Debido a que el numerador y el denominador de un factor de conversión son iguales, multiplicar cualquier cantidad por un factor de conversión equivale a multiplicarla por el número 1 y, por lo tanto, no cambia el valor intrínseco de la cantidad. La longitud de 8.50 in es la misma que la longitud de 21.6 cm.

En general, comenzamos cualquier conversión analizando las unidades de los datos proporcionados y las unidades que deseamos. Después nos preguntamos qué factores de conversión tenemos disponibles para que nos conduzcan de las unidades de la cantidad dada a las unidades de la cantidad deseada. Cuando multiplicamos una cantidad por un factor de conversión, las unidades se multiplican y se dividen de la siguiente manera:

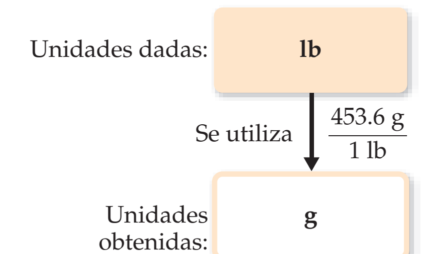
$$\cancel{\text{Unidad dada}} \times \frac{\text{unidad deseada}}{\cancel{\text{unidad dada}}} = \text{unidad deseada}$$

Si las unidades deseadas no se obtienen en un cálculo, entonces seguramente cometimos un error en alguna parte. Por lo general, una revisión cuidadosa de las unidades revela el origen del error.

EJERCICIO RESUELTO 1.9 **Conversión de unidades**

Si una mujer tiene una masa de 115 lb, ¿cuál es su masa en gramos? (Utilice las relaciones entre unidades que aparecen en la tercera de forros del libro).

SOLUCIÓN



Como queremos cambiar de libras a gramos, buscamos la relación entre estas unidades de masa. En la tercera de forros vemos que 1 lb = 453.6 g. Para eliminar las libras y dejar los gramos, escribimos el factor de conversión con gramos en el numerador y libras en el denominador:

$$\text{Masa en gramos} = (115\ \cancel{lb})\left(\frac{453.6\ g}{1\ \cancel{lb}}\right) = 5.22 \times 10^4\ g$$

La respuesta solo debe expresarse con tres cifras significativas: el número de cifras significativas en 115 lb. El proceso que utilizamos aparece en el diagrama al margen.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice un factor de conversión de la tercera de forros para determinar la longitud en kilómetros de una pista de carreras de automóviles que mide 500.0 mi.

Respuesta: 804.7 km

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

ESTIMACIÓN DE RESPUESTAS

En cierta ocasión, un amigo afirmó burlonamente que las calculadoras lo hacían obtener la respuesta incorrecta con mayor rapidez. Lo que quería decir con esto era que, a menos que tuviera la estrategia correcta para resolver un problema y oprimiera los números correctos, su respuesta sería incorrecta. Sin embargo, si usted aprende a *estimar* las respuestas, podrá verificar si las respuestas de sus cálculos son razonables.

La idea es realizar cálculos aproximados con números redondeados, de tal manera que se puedan llevar a cabo con facilidad operaciones aritméticas sin una calculadora. A este procedimiento generalmente se le conoce como de estimaciones "aproximadas", lo que significa que, si bien no proporciona una respuesta exacta, sí nos da una que es cercana. Cuando trabajamos con unidades empleando el análisis dimensional y la estimación de respuestas, podemos verificar fácilmente si los resultados de nuestros cálculos son razonables o no.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo determinamos cuántos dígitos utilizar en los factores de conversión, como en el caso de libras y gramos del ejercicio resuelto 1.9?

Uso de dos o más factores de conversión

Con frecuencia es necesario utilizar varios factores de conversión para resolver un problema. Como ejemplo, convirtamos a pulgadas la longitud de una varilla de 8 m. La tabla de la tercera de forros no indica la relación entre metros y pulgadas. Sin embargo, *sí* nos indica la relación entre centímetros y pulgadas (1 in = 2.54 cm). A partir de lo que ya conocemos sobre los prefijos del SI, sabemos que 1 cm = 10^{-2} m. Así, podemos efectuar la conversión paso a paso, primero de metros a centímetros y luego de centímetros a pulgadas:



Si combinamos la cantidad dada (8.00 m) con los dos factores de conversión, obtenemos

$$\text{Número de pulgadas} = (8.00\ \cancel{\text{m}})\left(\frac{1\ \cancel{\text{cm}}}{10^{-2}\ \cancel{\text{m}}}\right)\left(\frac{1\ \text{in}}{2.54\ \cancel{\text{cm}}}\right) = 315\ \ \text{in}$$

El primer factor de conversión se aplica para eliminar los metros y convertir la longitud a centímetros. Así, los metros se escriben en el denominador, y los centímetros en el numerador. El segundo factor de conversión se utiliza para eliminar los centímetros y convertir la longitud a pulgadas, por lo que los centímetros aparecen en el denominador y las pulgadas (la unidad deseada) en el numerador.

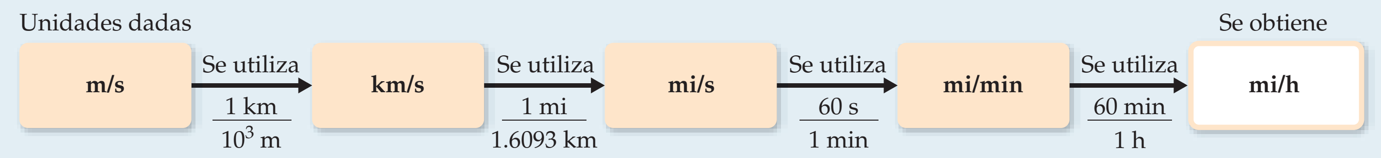
Observe que podría haber utilizado 100 cm = 1 m como un factor de conversión también en el segundo paréntesis. Siempre y cuando usted siga sus unidades y las elimine de manera adecuada para obtener las unidades deseadas, es probable que tenga éxito en sus cálculos.

EJERCICIO RESUELTO 1.10 **Conversión de unidades utilizando dos o más factores de conversión**

La rapidez promedio de una molécula de nitrógeno en el aire a 25 °C es de 515 m/s. Convierta esta rapidez a millas por hora.

SOLUCIÓN

Para pasar de las unidades dadas, m/s, a las unidades deseadas, mi/h, debemos convertir los metros a millas y los segundos a horas. Como ya conocemos los prefijos del SI, sabemos que 1 km = 10^3 m. En las relaciones que aparecen en la tercera de forros del libro encontramos que 1 mi = 1.6093 km. Entonces, podemos convertir m a km y después convertir km a mi. Como también sabemos que 60 s = 1 min y que 60 min = 1 h, podemos convertir s a min y después min a h. El proceso completo es



Si primero aplicamos las conversiones para la distancia y luego para el tiempo, podemos establecer una larga ecuación en la que se eliminan las unidades no deseadas:

$$\text{Rapidez en mi/h} = \left(515\ \frac{\cancel{\text{m}}}{\cancel{\text{s}}}\right)\left(\frac{1\ \cancel{\text{km}}}{10^3\ \cancel{\text{m}}}\right)\left(\frac{1\ \text{mi}}{1.6093\ \cancel{\text{km}}}\right)\left(\frac{60\ \cancel{\text{s}}}{1\ \cancel{\text{min}}}\right)\left(\frac{60\ \cancel{\text{min}}}{1\ \text{h}}\right)$$

$$= 1.15 \times 10^3\ \text{mi/h}$$

Nuestra respuesta tiene las unidades deseadas. Podemos verificar el cálculo mediante el procedimiento de estimación descrito en el recuadro anterior “Estrategias en química”. La rapidez dada es de aproximadamente 500 m/s. Si dividimos entre 1000, convertimos los m a km, lo que da 0.5 km/s. Como 1 mi equivale aproximadamente a 1.6 km, esta rapidez corresponde a 0.5/1.6 = 0.3 mi/s. Al multiplicar por 60, obtenemos 0.3 × 60 = 20 mi/min. Si multiplicamos de nuevo por 60, tenemos 20 × 60 = 1200 mi/h. La solución aproximada (alrededor de 1200 mi/h) y la solución detallada (1150 mi/h) son razonablemente parecidas. La respuesta de la solución detallada tiene tres cifras significativas que corresponden al número de cifras significativas de la rapidez dada en m/s.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Un automóvil recorre 28 mi por galón de gasolina. ¿Cuántos kilómetros por litro representan?

Respuesta: 12 km/L

Conversiones que implican volúmenes

Los factores de conversión que acabamos de ver convierten una unidad de medición en otra unidad de la misma medición, por ejemplo, de longitud a longitud. También tenemos factores de conversión que convierten una medida a otra diferente. Por ejemplo, la densidad de una sustancia puede tratarse como un factor de conversión entre masa y volumen. Suponga que quiere saber cuál es la masa en gramos de dos pulgadas cúbicas (2.00 in^3) de oro, el cual tiene una densidad de 19.3 g/cm^3. La densidad nos da los siguientes factores de conversión:

$$\frac{19.3\ g}{1\ cm^3} \quad y \quad \frac{1\ cm^3}{19.3\ g}$$

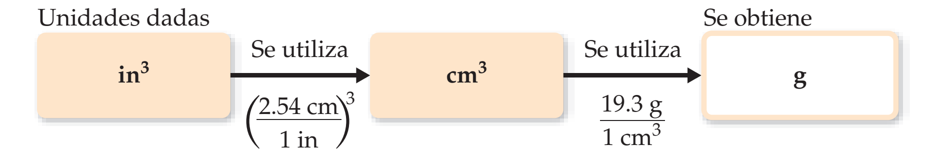
Como la respuesta que queremos es la masa en gramos, podemos ver que utilizaremos el primero de estos factores, que tiene la masa en gramos en el numerador. Sin embargo, para utilizar este factor, primero debemos convertir las pulgadas cúbicas a centímetros cúbicos. La relación entre in^3 y cm^3 no aparece en la tercera de forros, pero la relación entre pulgadas y centímetros está dada por: 1 in = 2.54 cm (exactamente). Al elevar al cubo ambos lados de esta ecuación obtenemos $(1\ in)^3 = (2.54\ cm)^3$, con lo que escribimos el factor de conversión deseado:

$$\frac{(2.54\ cm)^3}{(1\ in)^3} = \frac{(2.54)^3\ cm^3}{(1)^3\ in^3} = \frac{16.39\ cm^3}{1\ in^3}$$

Observe que tanto los números como las unidades están al cubo. Además, debido a que 2.54 es un número exacto, podemos retener tantos dígitos de $(2.54)^3$ como sea necesario. Hemos utilizado cuatro, uno más que el número de dígitos en la densidad (19.3 g/cm^3). Al aplicar nuestros factores de conversión, ahora podemos resolver el problema:

$$\text{Masa en gramos} = (2.00\ \cancel{in^3})\left(\frac{16.39\ \cancel{cm^3}}{1\ \cancel{in^3}}\right)\left(\frac{19.3\ g}{1\ \cancel{cm^3}}\right) = 633\ g$$

El procedimiento aparece en el siguiente diagrama. La respuesta final se reporta con tres cifras significativas, al igual que en 2.00 in^3 y 19.3 g.



EJERCICIO RESUELTO 1.11 Conversión de unidades de volumen

Los océanos de la Tierra contienen aproximadamente $1.36 \times 10^9\ km^3$ de agua. Calcule el volumen en litros.

SOLUCIÓN

En la tercera de forros se indica que 1 L = $10^{-3}\ m^3$, pero no hay una relación que incluya km^3. Por nuestro conocimiento sobre prefijos del SI, sabemos que 1 km = 10^3 m, y podemos utilizar esta relación entre longitudes para escribir el factor de conversión deseado entre volúmenes:

$$\left(\frac{10^3\ m}{1\ km}\right)^3 = \frac{10^9\ m^3}{1\ km^3}$$

Por lo tanto, al convertir km^3 a m^3 y a L, tenemos

$$\text{Volumen en litros} = (1.36 \times 10^9\ \cancel{km^3})\left(\frac{10^9\ \cancel{m^3}}{1\ \cancel{km^3}}\right)\left(\frac{1\text{L}}{10^{-3}\ \cancel{m^3}}\right) = 1.36 \times 10^{21}\ \text{L}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Si el volumen de un objeto se reporta como 5.0 ft^3, ¿cuál es su volumen en metros cúbicos?

Respuesta: 0.14 m^3

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

LA IMPORTANCIA DE LA PRÁCTICA

Si alguna vez ha tocado un instrumento musical o ha participado en competencias atléticas, sabe que las claves del éxito son la práctica y la disciplina. Es imposible aprender a tocar el piano simplemente escuchando música, y no se puede aprender a jugar baloncesto viendo los juegos por televisión. De igual manera, no aprenderá química si solo se limita a asistir a la clase. Por lo general, limitarse a leer este libro, escuchar las clases o revisar los apuntes no es suficiente cuando se trata de resolver un examen. Su tarea no es solo comprender cómo alguien más utiliza la química, sino ser capaz de aplicarla usted mismo. Para eso necesita practicar con regularidad, y cualquier actividad que se tenga que realizar con regularidad requiere autodisciplina para desarrollar un hábito.

A lo largo del libro incluimos ejercicios resueltos en los que aparecen detalladamente las soluciones. Un ejercicio de práctica, en el que solo proporcionamos la respuesta, acompaña a cada ejercicio resuelto. Es importante que utilice estos ejercicios como herramientas de aprendizaje. Los ejercicios al final de cada capítulo incluyen preguntas adicionales que le ayudarán a comprender el material del capítulo. En el apéndice A se hace un repaso de las matemáticas básicas.

Los ejercicios de práctica de este libro y las tareas asignadas por su profesor ofrecen la práctica mínima que necesita para tener éxito en su curso de química. Solo resolviendo los problemas asignados podrá enfrentar toda la gama de dificultades y los temas que el profesor espera que domine para los exámenes. No existe sustituto de un esfuerzo determinado, y tal vez prolongado, para resolver los problemas por su cuenta. Sin embargo, si tiene dificultad para resolver un problema, solicite ayuda a su profesor, a un maestro asistente, a un tutor o a un compañero. Dedicar un tiempo exagerado a un solo ejercicio rara vez resulta efectivo, a menos que sepa que presenta un alto grado de dificultad y que requiere un gran esfuerzo mental.

EJERCICIO RESUELTO 1.12 Conversiones que implican densidad

¿Cuál es la masa en gramos de 1.00 gal de agua? La densidad del agua es 1.00 g/mL.

SOLUCIÓN

Antes de comenzar a resolver este ejercicio, observemos lo siguiente:

1. Tenemos 1.00 gal de agua (la cantidad dada o conocida) y se nos pide calcular su masa en gramos (la incógnita).
2. Tenemos los siguientes factores de conversión, ya sea dados, comúnmente conocidos o disponibles en la tercera de forros de este libro:

$$\frac{1.00\text{ g agua}}{1\text{ mL agua}} \quad \frac{1\text{ L}}{1000\text{ mL}} \quad \frac{1\text{ L}}{1.057\text{ qt}} \quad \frac{1\text{ gal}}{4\text{ qt}}$$

El primero de estos factores de conversión debe utilizarse como está escrito (con los gramos en el numerador) para que dé el resultado deseado, mientras que el último factor de conversión debe estar en el orden inverso para eliminar los galones:

$$\text{Masa en gramos} = (1.00\ \cancel{\text{gal}})\left(\frac{4\ \cancel{\text{qt}}}{1\ \cancel{\text{gal}}}\right)\left(\frac{1\ \cancel{\text{L}}}{1.057\ \cancel{\text{qt}}}\right)\left(\frac{1000\ \cancel{\text{mL}}}{1\ \cancel{\text{L}}}\right)\left(\frac{1.00\text{ g}}{1\ \cancel{\text{mL}}}\right)$$

$$= 3.78 \times 10^3\text{ g de agua}$$

Las unidades de nuestra respuesta final son adecuadas, y nos ocupamos también de las cifras significativas. Luego, podemos verificar nuestro cálculo mediante el procedimiento de estimación. Podemos redondear 1.057 a 1. Si nos concentramos en los números que no son iguales a 1, obtenemos 4 × 1000 = 4000 g, lo que concuerda con el cálculo detallado.

En casos como este, también debe utilizar el sentido común para saber si su respuesta es razonable. En este caso sabemos que la mayoría de las personas pueden levantar un galón de leche con una mano, aunque resultaría cansado cargarlo durante un día completo. La leche, en su mayor parte, es agua, por lo que tendrá una densidad similar a la de esta última. Por lo tanto, podríamos estimar que un galón de agua tiene una masa de más de 5 lb pero menos de 50 lb. La masa que calculamos es de 3.78 kg $\times$ 2.2 lb/kg = 8.3 lb, una respuesta razonable como estimación de orden de magnitud.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La densidad del benceno es 0.879 g/mL. Calcule la masa en gramos de 1.00 qt de benceno.

Respuesta: 832 g

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

CARACTERÍSTICAS DE ESTE LIBRO

Para facilitar la comprensión de la química, este libro incluye características que le ayudarán a organizar sus razonamientos. Al principio de cada capítulo, aparece una breve sección titulada "A continuación", la cual describe las secciones del capítulo y le preparará para el material que estudiará. Al final de cada capítulo, el resumen, los términos clave, las habilidades clave y las ecuaciones fundamentales le ayudarán a recordar lo que aprendió y le preparan para pruebas y exámenes.

A lo largo del capítulo, hay ciertas indicaciones para hacerlo pensar en lo que acaba de leer. Las secciones "Piénselo un poco" están incorporadas en el texto que sigue a un concepto clave, las secciones "Imagine" se asocian con figuras y le pedirán que interprete un concepto visualmente. Los ejercicios resueltos, con soluciones elaboradas y respuestas, así como los ejercicios de práctica, que proporcionan solamente la respuesta, prueban su capacidad para resolver problemas de química.

Al final de cada capítulo hay una serie de ejercicios, nuevamente para probar sus capacidades de resolución de problemas en química. Es muy probable que su profesor le asigne algunos de estos ejercicios al final de cada capítulo como tarea. Los primeros ejercicios llamados "Visualización de conceptos" tienen por objetivo indagar qué tan bien se entiende un concepto sin colocar un montón de números en una fórmula. Los otros ejercicios están divididos en secciones que reflejan el orden del material en el capítulo. Estos ejercicios están agrupados en pares. Las respuestas de los ejercicios con número impar se presentan en la parte final del libro; tales ejercicios se identifican en el texto con números en rojo. Un ejercicio con un [paréntesis] en torno a su número significa que es más difícil. Se presentan ejercicios adicionales después de los ejercicios regulares; las secciones de los capítulos que se cubren en estos no están identificadas y tampoco están relacionadas. Los ejercicios integradores, que comienzan a presentarse en el capítulo 3, son problemas que requieren habilidades aprendidas en los capítulos anteriores.

A lo largo del libro, ocasionalmente, se encuentran pequeños símbolos [ ] en azul con vínculos. Estos "vínculos de conceptos" le indican en qué sección del libro se analizó por primera vez tal concepto, por si desea regresar a esa sección y revisarla.

Los ensayos en recuadro revelan la importancia de la química en nuestra vida cotidiana. Las secciones tituladas "Química y vida" se centran en los aspectos biológicos y ambientales de esta ciencia. Los recuadros con el título "La química en acción" ilustran la función que desempeña la gran industria química en la sociedad moderna. Los recuadros "Estrategias en química", como este, tienen el propósito de ayudarle a pensar sobre el material que está aprendiendo. Por último, las secciones tituladas "Una mirada de cerca" brindan una profunda cobertura de un concepto químico clave.

Muchas bases de datos de química están disponibles, generalmente a través de su escuela. El *CRC Handbook of Chemistry and Physics* es la referencia común para muchos tipos de datos y está disponible en bibliotecas. El *Merck Index* es una referencia estándar para las propiedades de muchos compuestos orgánicos pequeños, especialmente los de interés biológico. WebElements (http://www.webelements.com) es un buen sitio Web para buscar las propiedades de los elementos.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 1.1 La **química** estudia la composición, la estructura, las propiedades y los cambios de la **materia**. La composición de la materia se relaciona con el tipo de **elementos** que contiene. La estructura de la materia tiene que ver con la forma en que se acomodan los **átomos** de estos elementos. Una **propiedad** es cualquier característica que confiere a una muestra de materia su identidad única. Una **molécula** es una entidad compuesta por dos o más átomos unidos entre sí de manera específica.

SECCIÓN 1.2 La materia existe en tres estados físicos: **gaseoso, líquido** y **sólido**, los cuales se conocen como **estados de la materia**. Hay dos tipos de **sustancias puras: elementos** y **compuestos**. Cada elemento tiene solo una clase de átomos y se representa con un símbolo químico que consiste en una o dos letras, la primera de ellas en mayúsculas. Los compuestos están formados por dos o más elementos unidos químicamente. La **ley de la composición constante**, también conocida como la **ley de las proporciones definidas**, establece que la composición elemental de un compuesto puro siempre es la misma. La mayor parte de la materia consiste en una mezcla de sustancias. Las **mezclas** tienen composiciones variables y pueden ser homogéneas o heterogéneas; las mezclas homogéneas se conocen como **disoluciones**.

SECCIÓN 1.3 Cada sustancia tiene un conjunto único de **propiedades físicas** y **químicas** que pueden utilizarse para identificarla. Durante un **cambio físico**, la materia no modifica su composición. Los **cambios de estado** son cambios físicos. En un **cambio químico** (o

reacción química), una sustancia se transforma en otra químicamente diferente. Las **propiedades intensivas** son independientes de la cantidad de materia analizada y sirven para identificar sustancias. Las **propiedades extensivas** se relacionan con la cantidad de sustancia presente. Las diferencias entre propiedades físicas y químicas se utilizan para separar sustancias.

El **método científico** es un proceso dinámico que ayuda a responder preguntas acerca del mundo físico. Las observaciones y los experimentos conducen a **leyes científicas**, las cuales son reglas generales que resumen el comportamiento de la naturaleza. Las observaciones también conducen a explicaciones tentativas o **hipótesis**. Si una hipótesis se somete a prueba y se refina, podría dar origen a una **teoría** que ayude a predecir los resultados de futuras observaciones y experimentos.

SECCIÓN 1.4 Las mediciones en química se realizan mediante el **sistema métrico**. Se hace énfasis especial en un conjunto particular de **unidades SI**, las cuales se basan en el metro, el kilogramo y el segundo como las unidades fundamentales de longitud, **masa** y tiempo, respectivamente. El sistema métrico emplea un conjunto de prefijos para indicar fracciones o múltiplos de las unidades fundamentales. La escala de temperatura del SI es la **escala Kelvin**, aunque también se utiliza con frecuencia la **escala Celsius**. La **densidad** es una propiedad importante que equivale a la masa dividida entre el volumen.

SECCIÓN 1.5 Todas las cantidades medidas son inexactas hasta cierto punto. La **precisión** de una medición indica qué tanto coinciden entre sí las diferentes mediciones de una cantidad. La **exactitud** de una medición indica qué tanto coincide esta con el valor aceptado o "verdadero". Las **cifras significativas** de una cantidad medida incluyen un dígito estimado, que es el último dígito de la medición. Las cifras significativas indican el alcance de la incertidumbre de la medición. Se deben seguir ciertas reglas para que un cálculo donde se consideran cantidades medidas se reporte con el número correcto de cifras significativas.

SECCIÓN 1.6 En el método de **análisis dimensional** para la resolución de problemas se incluyen las unidades que acompañan a las mediciones a través de los cálculos. Las unidades se multiplican, se dividen entre sí o se eliminan como cantidades algebraicas. La obtención de las unidades correctas para el resultado final es una forma importante de verificar el método de cálculo. Cuando convertimos unidades y cuando resolvemos muchos otros tipos de problemas, podemos utilizar **factores de conversión**, que son cocientes establecidos a partir de relaciones válidas entre cantidades equivalentes.

HABILIDADES CLAVE

- Distinguir entre elementos, compuestos y mezclas. (Sección 1.2)
- Memorizar los símbolos de elementos comunes. (Sección 1.2)
- Memorizar los prefijos métricos comunes. (Sección 1.4)
- Utilizar cifras significativas, notación científica y unidades métricas en los cálculos. (Sección 1.5)
- Utilizar el análisis dimensional en los cálculos. (Sección 1.6)

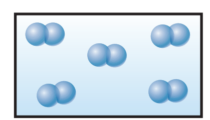
ECUACIONES CLAVE

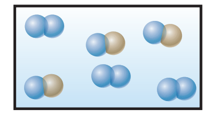
- $K = °C + 273.15$ [1.1] Conversión entre las escalas de temperatura Celsius (°C) y Kelvin (K)
- $°C = \frac{5}{9}(°F - 32)$ o $°F = \frac{9}{5}(°C) + 32$ [1.2] Conversión entre las escalas de temperatura Celsius (°C) y Fahrenheit (°F)
- $\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$ [1.3] Definición de densidad

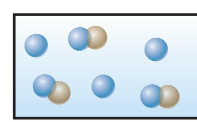
EJERCICIOS

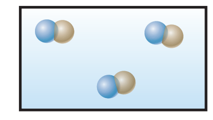
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

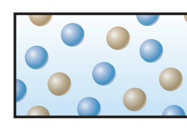
1.1 ¿Cuál de las siguientes figuras representa ***a***) un elemento puro, ***b***) una mezcla de dos elementos, ***c***) un compuesto puro, ***d***) una mezcla de un elemento y un compuesto? (Cada descripción puede coincidir con más de una figura). [Sección 1.2]

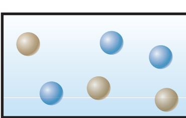

i.


ii.

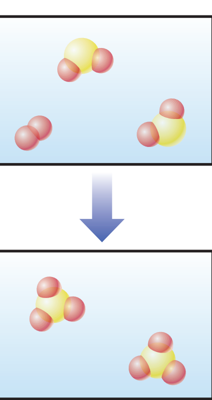

iii.


iv.


v.


vi.

1.2 ¿El siguiente diagrama representa un cambio químico o un cambio físico? ¿Cómo lo sabe? [Sección 1.3]



1.3 Describa el(los) método(s) implicado(s) en la preparación de una taza de café. [Sección 1.3]



1.4 Identifique cada uno de los siguientes datos como mediciones de longitud, área, volumen, masa, densidad, tiempo o temperatura: ***a***) 25 ps, ***b***) 374.2 mg, ***c***) 77 K, ***d***) 100,000 km^2, ***e***) 1.06 μm, ***f***) 16 nm^2, ***g***) −78 °C, ***h***) 2.56 g/cm^3, ***i***) 28 cm^3. [Sección 1.4]

1.5 ***a***) Tres esferas de igual tamaño están compuestas por aluminio (densidad = 2.70 g/cm^3), plata (densidad = 10.49 g/cm^3) y níquel (densidad = 8.90 g/cm^3). Ordene las esferas de la más ligera a la más pesada. ***b***) Tres cubos de la misma masa están compuestos de oro (densidad = 19.32 g/cm^3), platino (densidad = 21.45 g/cm^3) y plomo (densidad = 11.35 g/cm^3). Ordene los cubos del más pequeño al más grande. [Sección 1.4]

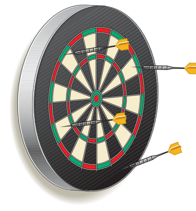
1.6 Los siguientes tableros de dardos ilustran los tipos de errores que surgen con frecuencia cuando una medición se repite varias veces. El centro del tablero representa el "valor verdadero", y los dardos representan las mediciones experimentales. ¿Cuál de los tableros representa mejor cada uno de los siguientes escenarios: ***a***) mediciones tanto exactas como precisas, ***b***) mediciones precisas pero inexactas, ***c***) mediciones imprecisas pero que dan un promedio exacto? [Sección 1.5]



i.



ii.

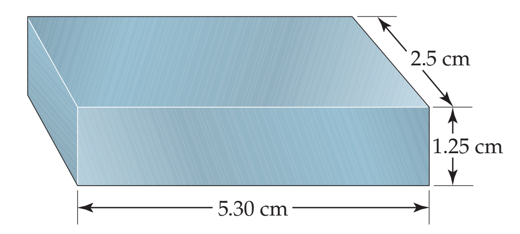


iii.

1.7 ***a***) ¿Cuál es la longitud del lápiz que aparece en la siguiente figura si la escala se lee en centímetros? ¿Cuántas cifras significativas hay en esta medición? ***b***) Se presenta un velocímetro de un automóvil que lee tanto en millas por hora como en kilómetros por hora. ¿Qué rapidez se indica en ambas unidades? ¿Cuántas cifras significativas hay en esta medición? [Sección 1.5]



1.8 ***a***) ¿Cuántas cifras significativas deben reportarse para el volumen de la barra de metal que aparece a continuación? ***b***) Si la masa de la barra es 104.72 g, ¿cuántas cifras significativas deben incluirse cuando se calcula su densidad si se utiliza el volumen calculado? [Sección 1.5]



1.9 Cuando convierte unidades, ¿cómo determina qué parte del factor de conversión va en el numerador y cuál en el denominador? [Sección 1.6]

1.10 Describa los pasos para convertir la rapidez del sonido, 344 metros por segundo, en millas por hora [sección 1.6]

CLASIFICACIÓN Y PROPIEDADES DE LA MATERIA (secciones 1.2 y 1.3)

1.11 Clasifique cada una de las siguientes como sustancia pura o mezcla. Si se trata de una mezcla, indique si es homogénea o heterogénea: ***a***) arroz con leche, ***b***) agua de mar, ***c***) magnesio, ***d***) hielo picado.

1.12 Clasifique cada una de las siguientes como sustancia pura o mezcla. Si se trata de una mezcla, indique si es homogénea o heterogénea: ***a***) aire, ***b***) jugo de tomate, ***c***) cristales de yodo, ***d***) arena.

1.13 Escriba el símbolo químico o el nombre de los siguientes elementos, según corresponda: ***a***) azufre, ***b***) oro, ***c***) potasio, ***d***) cloro, ***e***) cobre, ***f***) U, ***g***) Ni, ***h***) Na, ***i***) Al, ***j***) Si.

1.14 Escriba el símbolo químico o el nombre de los siguientes elementos, según corresponda: ***a***) carbono, ***b***) nitrógeno, ***c***) titanio, ***d***) zinc, ***e***) hierro, ***f***) P, ***g***) Ca, ***h***) He, ***i***) Pb, ***j***) Ag.

1.15 Una sustancia sólida blanca, A, se calienta intensamente en ausencia de aire. Se descompone para formar una nueva sustancia blanca, B, y un gas, C. El gas tiene exactamente las mismas propiedades que el producto que se obtiene cuando se quema carbono con exceso de oxígeno. Con base en estas observaciones, ¿podemos determinar si los sólidos A y B y el gas C son elementos o compuestos? Explique sus conclusiones para cada sustancia.

1.16 Está de excursión en las montañas y encuentra una pepita de oro brillante. Podría ser el elemento oro o tal vez "oro de tontos", el término con el que se conoce la pirita de hierro, FeS_2. ¿Qué tipo de experimentos convendría hacer para determinar si la pepita brillante es realmente de oro?

1.17 En el proceso de intentar caracterizar una sustancia, un químico hace las siguientes observaciones: es un metal blanco plateado lustroso. Se funde a 649 °C y hierve a 1105 °C. Su densidad a 20 °C es 1.738 g/cm^3. La sustancia arde en el aire produciendo una intensa luz blanca. Reacciona con cloro para formar un sólido blanco quebradizo. La sustancia se puede martillar para formar láminas delgadas, o bien, estirarse para formar alambres. Es buena conductora de electricidad.

¿Cuáles de estas características son propiedades físicas, y cuáles son propiedades químicas?

1.18 Lea la siguiente descripción del zinc elemental e indique cuáles son propiedades físicas y cuáles son propiedades químicas. El zinc es un metal de color grisáceo plateado que se funde a 420 °C. Cuando se añaden granos de zinc al ácido sulfúrico diluido, se libera hidrógeno y el metal se disuelve. El zinc tiene una dureza de 2.5 en la escala de Mohs, y una densidad de 7.13 g/cm^3 a 25 °C. Reacciona lentamente con oxígeno gaseoso a temperaturas elevadas para formar óxido de zinc, ZnO.

1.19 Clasifique cada uno de los siguientes procesos como físico o químico: ***a***) corrosión de una lata metálica, ***b***) ebullición de una taza de agua, ***c***) pulverización de una aspirina, ***d***) digestión de un dulce, ***e***) explosión de nitroglicerina.

1.20 Se enciende un fósforo y se coloca bajo una pieza fría de metal. Se hacen las siguientes observaciones: ***a***) El cerillo arde. ***b***) El metal se calienta. ***c***) Se condensa agua sobre el metal. ***d***) Se deposita hollín (carbono) sobre el metal. ¿Cuáles de estos sucesos se deben a cambios físicos y cuáles a cambios químicos?

1.21 Sugiera un método para separar cada una de las siguientes mezclas en dos componentes: **a**) azúcar y arena, **b**) aceite y vinagre.

1.22 Tres vasos de precipitados contienen líquidos claros, incoloros. Un vaso contiene agua pura, otro contiene agua salada, y otro contiene agua con azúcar. ¿Cómo puede distinguirlos? (¡No se permite probar!)

UNIDADES Y MEDICIÓN (sección 1.4)

1.23 ¿Cuál es la notación exponencial que representa cada una de las siguientes abreviaturas? ***a***) d, ***b***) c, ***c***) f, ***d***) μ, ***e***) M, ***f***) k, ***g***) n, ***h***) m, ***i***) p?

1.24 Utilice los prefijos métricos adecuados para escribir las siguientes mediciones sin el uso de exponentes: ***a***) 2.3×10^{-10} L ***b***) 4.7×10^{-6} g, ***c***) 1.85×10^{-12} m, ***d***) 16.7×10^{6} s; ***e***) 15.7×10^{3} g, ***f***) 1.34×10^{-3} m, ***g***) 1.84×10^{2} cm.

1.25 Realice las siguientes conversiones: ***a***) 72 °F a °C, ***b***) 216.7 °C a °F, ***c***) 233 °C a K, ***d***) 315 K a °F, ***e***) 2500 °F a K, ***f***) 0 K a °F.

1.26 ***a***) La temperatura de un cálido día de verano es de 87 °F. ¿Cuál es la temperatura en °C? ***b***) Muchos datos científicos se reportan a 25 °C. ¿Cuál es esta temperatura en kelvin y en grados Fahrenheit? ***c***) Suponga que una receta indica una temperatura de 400 °F para el horno. Convierta esta temperatura a grados Celsius y a kelvin. ***d***) El punto de ebullición del nitrógeno es 77 K. Convierta esta temperatura a grados Fahrenheit y a grados Celsius.

1.27 ***a***) Una muestra de tetracloroetileno, un líquido utilizado en el lavado en seco que se está eliminando debido a su potencial para causar cáncer, tiene una masa de 40.55 g y un volumen de 25.0 mL a 25 °C. ¿Cuál es su densidad a esta temperatura? ¿El tetracloroetileno flotará en el agua? (Los materiales que son menos densos que el agua flotarán). ***b***) El dióxido de carbono (CO_2) es un gas a temperatura y presión ambiente. Sin embargo, el dióxido de carbono se puede poner bajo presión para convertirse en un “fluido supercrítico”, que es un agente mucho más seguro para lavar en seco que el tetracloroetileno. A cierta presión, la densidad del CO_2 supercrítico es 0.469 g/cm^3. ¿Cuál es la masa de una muestra de 25.0 mL de CO_2 supercrítico a esta presión?

1.28 ***a***) Un cubo de osmio metálico de 1.500 cm por lado tiene una masa de 76.31 g a 25 °C. ¿Cuál es su densidad en g/cm^3 a esta temperatura? ***b***) La densidad del titanio metálico es 4.51 g/cm^3 a 25 °C. ¿Qué masa de titanio desplaza 125.0 mL de agua a 25 °C? ***c***) La densidad del benceno a 15 °C es 0.8787 g/mL. Calcule la masa de 0.1500 L de benceno a esta temperatura.

1.29 ***a***) Para identificar una sustancia líquida, un estudiante determinó su densidad. Utilizando una probeta graduada midió una muestra de 45 mL de la sustancia. Después midió la masa de la muestra y descubrió que pesaba 38.5 g. Él sabía que la sustancia tenía que ser alcohol isopropílico (densidad 0.785 g/mL) o tolueno (densidad 0.866 g/mL). ¿Cuál es la densidad calculada y la probable identidad de la sustancia? ***b***) Un experimento requiere 45.0 g de etilenglicol, un líquido cuya densidad es 1.114 g/mL. En lugar de pesar la muestra en una balanza, un químico eligió medir el líquido con una probeta graduada. ¿Qué volumen de líquido deberá utilizar? ***c***) Una pieza cúbica de metal mide 5.00 cm por lado. Si el metal es níquel, cuya densidad es 8.90 g/cm^3, ¿cuál es la masa del cubo?

1.30 ***a***) Cuando se despegó la etiqueta de una botella con un líquido transparente, que se creía que era benceno, un químico midió la densidad del líquido para verificar su identidad. Una muestra de 25.0 mL del líquido registró una masa de 21.95 g. Un manual de química indica que la densidad del benceno a 15 °C es 0.8787 g/mL. ¿La densidad calculada coincide con el valor reportado? ***b***) Un experimento requiere 15.0 g de ciclohexano, cuya densidad a 25 °C es 0.7781 g/mL. ¿Qué volumen de ciclohexano debe utilizarse? ***c***) Una bola esférica de plomo tiene un diámetro de 5.0 cm. ¿Cuál es la masa de la esfera si el plomo tiene una densidad de 11.34 g/cm^3? (El volumen de una esfera es $(4/3)\pi r^3$, donde r es el radio).

1.31 En el año 2007, una cantidad estimada de 31 mil millones de toneladas de dióxido de carbono (CO_2) se emitió en todo el mundo como resultado de la combustión de combustibles fósiles y de la producción de cemento. Exprese esta masa de CO_2 en gramos sin notación exponencial, utilizando un prefijo métrico adecuado.

1.32 El silicio para los chips de las computadoras se cultiva en grandes cilindros que miden 300 mm de diámetro y 2 m de altura. La densidad del silicio es 2.33 g/cm^3. Las obleas de silicio para la fabricación de circuitos integrados se cortan a partir de un cilindro de 2.0 m y, por lo regular, miden 0.75 mm de espesor y 300 mm de diámetro. ***a***) ¿Cuántas obleas se pueden cortar a partir de un solo cilindro? ***b***) ¿Cuál es la masa de una oblea de silicio? (El volumen de un cilindro está dado por $\pi r^2 h$, donde r es el radio y h es su altura).

INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES (sección 1.5)

1.33 Indique cuáles de los siguientes son números exactos: ***a***) la masa de un trozo de papel, ***b***) el volumen de una taza de café, ***c***) el número de pulgadas en una milla, ***d***) el número de onzas en una libra, ***e***) el número de microsegundos en una semana, ***f***) el número de páginas en este libro.

1.34 Indique cuáles de los siguientes son números exactos: ***a***) la masa de una lata de café de 32 oz, ***b***) el número de alumnos en su clase de química, ***c***) la temperatura de la superficie del Sol, ***d***) la masa de un timbre postal, ***e***) el número de mililitros en un metro cúbico de agua, ***f***) la altura promedio de los estudiantes de su escuela.

1.35 ¿Cuál es el número de cifras significativas en cada una de las siguientes cantidades? ***a***) 601 kg, ***b***) 0.054 s, ***c***) 6.3050 cm, ***d***) 0.0105 L, ***e***) 7.0500×10^{-3} m^3, ***f***) 400 g.

1.36 Indique el número de cifras significativas en cada una de las siguientes cantidades medidas: ***a***) 3.774 km, ***b***) 205 m^2, ***c***) 1.700 cm, ***d***) 350.00 K, ***e***) 307.080 g, ***f***) 1.3×10^3 m/s.

1.37 Redondee a cuatro cifras significativas cada uno de los siguientes números y exprese el resultado en notación exponencial estándar: ***a***) 102.53070, ***b***) 656,980, ***c***) 0.008543210, ***d***) 0.000257870, ***e***) −0.0357202.

1.38 ***a***) El diámetro de la Tierra en el ecuador es de 7926.381 mi. Redondee este número a tres cifras significativas y expréselo en notación exponencial estándar. ***b***) La circunferencia de la Tierra de polo a polo es de 40,008 km. Redondee este número a cuatro cifras significativas y expréselo en notación exponencial estándar.

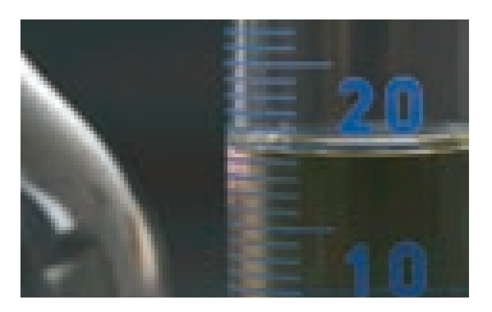
1.39 Realice las siguientes operaciones y exprese las respuestas con el número adecuado de cifras significativas.
a) $14.3505 + 2.65$
b) $952.7 - 140.7389$
c) $(3.29 \times 10^4)(0.2501)$
d) $0.0588/0.677$

1.40 Realice las siguientes operaciones y exprese las respuestas con el número adecuado de cifras significativas.
a) $320.5 - (6104.5/2.3)$
b) $[(285.3 \times 10^5) - (1.200 \times 10^3)] \times 2.8954$
c) $(0.0045 \times 20{,}000.0) + (2813 \times 12)$
d) $863 \times [1255 - (3.45 \times 108)]$

1.41 Usted pesa un objeto en una balanza y lee la masa en gramos que se indica en la siguiente imagen. ¿Cuántas cifras significativas hay en esta medición?



1.42 Usted tiene un cilindro graduado que contiene un líquido (véase la fotografía). Escriba el volumen del líquido, en mililitros, utilizando el número correcto de cifras significativas.



ANÁLISIS DIMENSIONAL (sección 1.6)

1.43 Utilice lo que sabe sobre unidades métricas y unidades inglesas, así como la información en la tercera de forros, y anote los factores de conversión necesarios para convertir ***a***) mm a nm, ***b***) mg a kg, ***c***) km a ft, ***d***) in^3 a cm^3.

1.44 Utilice lo que sabe sobre unidades métricas y unidades inglesas, así como la información en la tercera de forros, y anote los factores de conversión necesarios para convertir ***a***) μm a mm, ***b***) ms a ns, ***c***) mi a km, ***d***) ft^3 a L.

1.45 ***a***) Un abejorro vuela con una rapidez de avance de 15.2 m/s. Calcule su rapidez en km/h. ***b***) La capacidad de los pulmones de la ballena azul es de 5.0×10^3 L. Convierta este volumen a galones. ***c***) La Estatua de la Libertad mide 151 ft de altura. Calcule su altura en metros. ***d***) El bambú puede crecer hasta 60.0 cm/día. Convierta esta tasa de crecimiento en pulgadas por hora.

1.46 ***a***) La rapidez de la luz en el vacío es de 2.998×10^8 m/s. Calcule su rapidez en millas por hora. ***b***) La Torre Sears en Chicago mide 1454 ft de alto. Calcule su altura en metros. ***c***) La planta ensambladora de vehículos del centro espacial Kennedy en Florida tiene un volumen de 3,666,500 m^3. Convierta este volumen a litros y exprese el resultado en notación exponencial estándar. ***d***) Una persona que registra un alto nivel de colesterol en su sangre tiene 242 mg de colesterol por 100 mL de sangre. Si el volumen total de sangre de la persona es 5.2 L, ¿cuántos gramos de colesterol en toda la sangre contiene el cuerpo de la persona?

1.47 Realice las siguientes conversiones: ***a***) 5.00 días a s, ***b***) 0.0550 mi a m, ***c***) \$1.89/gal a dólares por litro, ***d***) 0.510 in/ms a km/h, ***e***) 22.50 gal/min a L/s, ***f***) 0.02500 ft^3 a cm^3.

1.48 Realice las siguientes conversiones: ***a***) 0.105 in a mm, ***b***) 0.650 qt a mL, ***c***) 8.75 μm/s a km/h, ***d***) 1.955 m^3 a yd^3, ***e***) \$3.99/lb a dólares por kg, ***f***) 8.75 lb/ft^3 a g/mL.

1.49 ***a***) ¿Cuántos litros de vino puede contener una barrica cuya capacidad es de 31 gal? ***b***) La dosis recomendada para adultos de Elixofilina®, un medicamento para tratar el asma, es de 6 mg/kg de masa corporal. Calcule la dosis en miligramos para una persona que pesa 185 lb. ***c***) Si un automóvil puede recorrer 400 km con 47.3 L de gasolina, ¿cuál es el consumo de gasolina en millas por galón? ***d***) Una libra de granos de café rinde para 50 tazas (4 tazas = 1 qt). ¿Cuántos mililitros de café podemos obtener de 1 g de granos de café?

1.50 ***a***) Si un automóvil eléctrico es capaz de recorrer 225 km con una sola carga, ¿cuántas cargas necesitará para viajar de Seattle, Washington, a San Diego, California (una distancia de 1257 mi), suponiendo que el recorrido comienza con una carga completa? ***b***) Si una gavia migratoria vuela a una rapidez promedio de 14 m/s, ¿cuál es la rapidez promedio en mi/h? ***c***) Si el desplazamiento (o capacidad volumétrica) de los pistones de un motor se reporta como 450 in^3, ¿cuál es su desplazamiento en litros? ***d***) En marzo de 1989, el *Exxon Valdez* encalló cerca de la costa de Alaska y derramó 240,000 barriles de petróleo crudo. Un barril de petróleo es igual a 42 gal. ¿Cuántos litros de petróleo se derramaron?

1.51 La densidad del aire a presión atmosférica normal y 25 °C es de 1.19 g/L. ¿Cuál es la masa, en kilogramos, del aire en una habitación que mide 14.5 × 16.5 × 8.0 ft?

1.52 La concentración de monóxido de carbono en un apartamento urbano es de 48 $\mu g/m^3$. ¿Cuál es la masa en gramos del monóxido de carbono presente en una habitación que mide 11.0 × 11.5 × 20.5 ft?

1.53 Mediante técnicas de estimación, ordene estos elementos del más corto al más largo: una cadena de 57 cm de longitud, un zapato de 14 in de largo, y un tubo de 1.1 m de longitud.

1.54 Mediante técnicas de estimación, determine cuál de los siguientes es el más pesado y cuál el más ligero: un saco de papas de 5 lb, un saco de azúcar de 5 kg o 1 gal de agua (densidad = 1.0 g/mL).

1.55 El oro se puede martillar en hojas muy delgadas llamadas pan de oro. Un arquitecto quiere cubrir un techo de 100 × 82 ft con hojas de oro cuyo espesor es de cinco millonésimas de pulgada. La densidad del oro es de 19.32 g/cm^3, y el oro cuesta $953 por onza troy (1 onza troy = 31.1034768 g). ¿Cuánto le va a costar al arquitecto comprar el oro necesario?

1.56 Una refinería de cobre produce un lingote de cobre de 150 lb de peso. Si el cobre se convierte en alambres de 7.50 mm de diámetro, ¿cuántos pies de cobre se pueden obtener de un lingote? La densidad del cobre es 8.94 g/cm^3. (Suponga que el alambre es un cilindro cuyo volumen se obtiene mediante la fórmula $V = \pi r^2 h$, donde r es el radio y h es la altura o longitud).

EJERCICIOS ADICIONALES

1.57 ***a***) Clasifique cada una de las siguientes como sustancia pura, disolución o mezcla heterogénea: una moneda de oro, una taza de café, una tabla de madera. ***b***) ¿Qué ambigüedades se presentan al responder el inciso *a*) de acuerdo con las descripciones dadas?

1.58 ***a***) ¿Cuál es la diferencia entre una hipótesis y una teoría? ***b***) Explique la diferencia entre una teoría y una ley científica. ¿Cuál de ellas se refiere al comportamiento de la materia, y cuál a las causas de ese comportamiento?

1.59 Una muestra de ácido ascórbico (vitamina C) se sintetiza en el laboratorio. Esta contiene 1.50 g de carbono y 2.00 g de oxígeno. Otra muestra de ácido ascórbico, aislada de frutas cítricas, contiene 6.35 g de carbono. ¿Cuántos gramos de oxígeno contiene? ¿Qué ley está considerando para responder esta pregunta?

1.60 Dos estudiantes determinan el porcentaje de plomo en una muestra como un ejercicio de laboratorio. El porcentaje real es 22.52%. Los resultados de los estudiantes para tres determinaciones son los siguientes:

1. 22.52, 22.48, 22.54
2. 22.64, 22.58, 22.62

a) Calcule el porcentaje promedio para cada conjunto de datos, e indique cuál es el conjunto más exacto según el promedio. ***b***) La precisión puede evaluarse analizando el promedio de las desviaciones del valor promedio para ese conjunto de datos. (Calcule el valor promedio para cada conjunto de datos y después calcule el valor promedio de las desviaciones absolutas de cada medición respecto del promedio). ¿Cuál es el conjunto más preciso?

1.61 ¿Es adecuado el uso de cifras significativas en cada uno de los siguientes enunciados? ¿Por qué? ***a***) Apple vendió 22,727,000 iPods durante los últimos tres meses de 2008. ***b***) La ciudad de Nueva York recibe 49.7 pulgadas de lluvia, en promedio, por año. ***c***) En Estados Unidos, 0.621% de la población tiene el apellido Brown. ***d***) Usted calcula su promedio de calificaciones como 3.87562.

1.62 ¿Qué tipo de cantidad (por ejemplo, longitud, volumen, densidad) representan las siguientes unidades: ***a***) mL, ***b***) cm^2, ***c***) mm^3, ***d***) mg/L, ***e***) ps, ***f***) nm, ***g***) K?

1.63 Escriba las unidades SI derivadas de cada una de las siguientes cantidades en términos de unidades SI fundamentales: ***a***) aceleración = distancia/tiempo^2; ***b***) fuerza = masa × aceleración; ***c***) trabajo = fuerza × distancia; ***d***) presión = fuerza/área; ***e***) potencia = trabajo/tiempo, ***f***) velocidad = distancia/tiempo, ***g***) energía = masa × (velocidad)^2.

1.64 La distancia de la Tierra a la Luna es de aproximadamente 240,000 mi. ***a***) ¿Cuál es la distancia en metros? ***b***) Se ha determinado que la rapidez del halcón peregrino en un descenso en picada es de 350 km/h. Si este halcón pudiera volar hacia la Luna a esta rapidez, ¿cuántos segundos tardaría? ***c***) La velocidad de la luz es de 3.00×10^8 m/s. ¿Cuánto tiempo se tarda la luz en viajar desde la Tierra a la Luna y regresar? ***d***) La Tierra viaja alrededor del Sol a una rapidez media de 29.783 km/s. Convierta esta rapidez a millas por hora.

1.65 Una moneda de 25 centavos de dólar tiene una masa de 5.67 g y un espesor aproximado de 1.55 mm. ***a***) ¿Cuántas monedas de esta denominación tendríamos que apilar para alcanzar 575 ft, la altura del Monumento a Washington? ***b***) ¿Cuánto pesaría esta pila? ***c***) ¿Cuánto dinero contendría esta pila? ***d***) El reloj de la deuda nacional de Estados Unidos indicó que la deuda pública pendiente era de $11,687,233,914,811.11 el 19 de agosto de 2009. ¿Cuántas pilas como la descrita serían necesarias para pagar esta deuda?

1.66 En Estados Unidos, el agua utilizada para irrigación se mide en acres-pies. Un acre-pie de agua cubre un acre hasta una profundidad de exactamente 1 ft. Un acre equivale a 4840 yd^2. Un acre-pie es suficiente para suministrar agua a dos hogares típicos durante 1.00 año. ***a***) Si el agua desalinizada cuesta $1950 por acre-pie, ¿cuánto cuesta el agua desalinizada por litro? ***b***) ¿Cuánto costaría el agua por día a un hogar si esta fuera la única fuente de agua?

1.67 Suponga que decide definir su propia escala de temperatura utilizando el punto de congelación (13 °C) y el punto de ebullición (360 °C) del ácido oleico, el componente principal del aceite de oliva. Si establece el punto de congelación del ácido oleico en 0 °O y el de ebullición en 100 °O, ¿cuál será el punto de congelación del agua en esta nueva escala?

1.68 Las sustancias líquidas del mercurio (densidad = 13.6 g/mL), agua (1.00 g/mL) y ciclohexano (0.778 g/mL) no forman una disolución cuando se mezclan, sino que se separan en distintas capas. Ilustre cómo se posicionarían los líquidos en un tubo de ensayo.

1.69 Dos esferas de igual volumen se colocan en la balanza como se muestra en la figura. ¿Cuál es más densa?



1.70 El agua tiene una densidad de 0.997 g/cm^3 a 25 °C; el hielo tiene una densidad de 0.917 g/cm^3 a −10 °C. ***a***) Si una botella de bebida refrescante, cuyo volumen es de 1.50 L, se llena completamente con agua y después se congela a −10 °C, ¿qué volumen ocupa el hielo? ***b***) ¿Puede mantenerse el hielo dentro de la botella?

1.71 Una muestra de 32.65 g de un sólido se coloca en un matraz. En este último se agrega tolueno, en el cual el sólido es insoluble, de tal manera que el volumen total del sólido y el líquido es de 50.00 mL. El sólido y el tolueno juntos pesan 58.58 g. La densidad del tolueno a la temperatura del experimento es de 0.864 g/mL. ¿Cuál es la densidad del sólido?

1.72 Un ladrón planea robar de un museo una esfera de oro cuyo radio es de 28.9 cm. Si el oro tiene una densidad de 19.3 g/cm^3, ¿cuál es la masa de la esfera en libras? [El volumen de una esfera es $V = (4/3)\pi r^3$]. ¿Es probable que el ladrón sea capaz de huir con la esfera de oro sin que alguien lo ayude?

1.73 Las baterías de automóvil contienen ácido sulfúrico, que se conoce comúnmente como "ácido de batería". Calcule el número de gramos de ácido sulfúrico en 1.00 galón de ácido de la batería si la disolución tiene una densidad de 1.28 g/mL y está al 38.1% del ácido sulfúrico en masa.

1.74 Un recipiente que contiene 40 lb de abono mide 14 × 20 × 30 in. Un recipiente que contiene 40 lb de tierra tiene un volumen de 1.9 gal. ***a***) Calcule las densidades promedio del abono y de la tierra en unidades de g/cm^3. ¿Sería correcto decir que el abono es "más ligero" que la tierra? Explique. ***b***) ¿Cuántas bolsas de abono se necesitan para cubrir un área que mide 15.0 × 20.0 ft con una profundidad de 3.0 in?

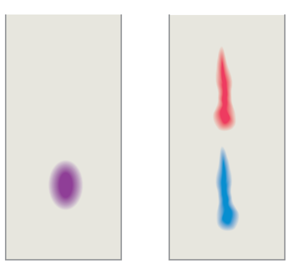
1.75 Un paquete de papel aluminio contiene 50 ft^2 de este material, el cual pesa aproximadamente 8.0 oz. El aluminio tiene una densidad de 2.70 g/cm^3. ¿Cuál es el espesor aproximado del papel en milímetros?

1.76 La energía total utilizada por los seres humanos en todo el mundo es de aproximadamente 15 TW (terawatts). La luz solar que incide en la Tierra suministra 1.336 kW por metro cuadrado (suponiendo que no hay nubes). El área de la superficie de la Tierra es de aproximadamente 197,000,000 millas cuadradas. ¿Qué parte de la superficie terrestre tendríamos que cubrir con colectores de energía solar de manera que se pudiera alimentar al planeta para cubrir el consumo de todos los seres humanos? Supongamos que los colectores de energía solar solo pueden convertir el 10% de la luz disponible en energía útil.

1.77 Un tubo cilíndrico de vidrio de 15.0 cm de largo, sellado por un extremo, se llena con etanol. La masa de etanol necesaria para llenar el tubo es de 11.86 g. La densidad del etanol es de 0.789 g/mL. Calcule el diámetro interno del tubo en centímetros.

1.78 Se hace una aleación (mezcla) de oro y otros metales para incrementar su dureza y poder hacer joyería. ***a***) Considere una joya de oro que pesa 9.85 g y tiene un volumen de 0.675 cm^3. La joya solamente contiene oro y plata, los cuales tienen una densidad de 19.3 g/cm^3 y 10.5 g/cm^3, respectivamente. Si el volumen total de la joya es la suma de los volúmenes del oro y la plata que contiene, calcule el porcentaje de oro (en masa) en la joya. ***b***) La cantidad relativa de oro en una aleación generalmente se expresa en unidades de quilates. El oro puro tiene 24 quilates, y el porcentaje de oro en una aleación está dado como un porcentaje de este valor. Por ejemplo, una aleación con un 50% de oro tiene 12 quilates. Indique la pureza del oro de la joya en quilates.

1.79 La cromatografía (figura 1.14) es un método sencillo, pero confiable, para separar una mezcla en las sustancias que la componen. Suponga que tiene una mezcla de dos colorantes vegetales, rojo y azul, que está tratando de separar. Cuando utiliza dos diferentes procedimientos de cromatografía, el resultado de la separación que se ilustra en la figura. ¿Qué procedimiento funciona mejor? ¿Puede proponer una forma de cuantificar qué tan buena o mala es la separación?



1.80 Le han encargado la tarea de separar cierto material granular, con una densidad de 3.62 g/cm^3, de un material granular indeseable cuya densidad es de 2.04 g/cm^3. Usted elige hacerlo agitando la mezcla en un líquido en el que el material más pesado se irá al fondo y el más ligero flotará. Un sólido flotará en cualquier líquido que sea más denso. Por medio de Internet o de un manual de química, encuentre las densidades de las siguientes sustancias: tetracloruro de carbono, hexano, benceno y yoduro de metileno. ¿Cuál de estos líquidos serviría a su propósito, suponiendo que no hay interacción química entre el líquido y los sólidos?

1.81 En 2009 un equipo de la Universidad de Northwestern y la Universidad Western Washington informó de la preparación de un nuevo material "esponjoso" compuesto de níquel, molibdeno y azufre que se desempeña muy bien al eliminar el mercurio del agua. La densidad de este nuevo material es de 0.20 g/cm^3, y su superficie es de 1242 m^2 por gramo de material. ***a***) Calcule el volumen de una muestra de 10.0 mg de este material. ***b***) Calcule la superficie de una muestra de 10.0 mg de este material. ***c***) Una muestra de 10.0 mL de agua contaminada contenía 7.748 mg de mercurio. Después del tratamiento con 10.0 mg del material esponjoso nuevo, 0.001 mg de mercurio permanecieron en el agua contaminada. ¿Qué porcentaje del mercurio se eliminó del agua? ***d***) ¿Cuál es la masa final del material esponjoso después de la exposición al mercurio?

1.82 No siempre resulta sencillo comprender los conceptos exactitud y precisión. Aquí le presentamos dos estudios: ***a***) La masa de un patrón secundario de peso se determina pesándolo en una balanza muy precisa, en condiciones de laboratorio muy controladas. El promedio de 18 mediciones de peso diferentes se toma como el peso del patrón. ***b***) Se investiga a un grupo de 10,000 hombres entre los 50 y 55 años para definir si existe alguna relación entre la ingesta de calorías y el nivel de colesterol en la sangre. El cuestionario de la encuesta es muy detallado y pregunta a los participantes sobre sus hábitos de alimentación, consumo de alcohol y tabaco, etcétera. Los resultados indican que, en hombres con estilos de vida similares, hay una posibilidad del 40% de que el nivel de colesterol en la sangre rebase los 230 mg/dL para quienes consumen diariamente más de 40 calorías por gramo de peso corporal, en comparación con aquellos que consumen diariamente menos de 30 calorías por gramo de peso corporal.

Analice y compare estos dos estudios en términos de precisión y exactitud de los resultados en cada caso. ¿Cuáles son las diferencias en la naturaleza de las investigaciones que afectan la exactitud y la precisión de los resultados? ¿Qué necesitamos para obtener un alto grado de precisión y exactitud en una investigación? En cada una de ellas, ¿qué factores que no se controlaron pudieron afectar su exactitud y precisión? En general, ¿qué pasos podemos seguir para lograr una mayor precisión y exactitud?

A CONTINUACIÓN...

2.1 TEORÍA ATÓMICA DE LA MATERIA
Comenzaremos con una breve historia del concepto de *átomo*, la unidad fundamental de la materia.

2.2 DESCUBRIMIENTO DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA
Veremos algunos de los experimentos clave que llevaron al descubrimiento de los *electrones* y del *modelo nuclear* del átomo.

2.3 CONCEPCIÓN MODERNA DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA
Exploraremos la teoría moderna de la estructura atómica, incluyendo los conceptos de *números atómicos, números de masa* e *isótopos*.

2.4 MASAS ATÓMICAS
Definiremos el concepto de *masa atómica* y su relación con las masas de átomos individuales.

2.5 LA TABLA PERIÓDICA
Examinaremos la organización de los elementos en la *tabla periódica*, donde estos se presentan en orden creciente de su número atómico y se agrupan por sus semejanzas químicas.



COLECCIÓN DE DIAMANTES SIN TALLAR
El diamante es una de las formas cristalinas del carbono. Los diamantes puros son transparentes e incoloros. Pequeños niveles de impurezas o defectos dan color al diamante: el nitrógeno produce el amarillo, mientras que el boro produce el azul.

2.6 MOLÉCULAS Y COMPUESTOS MOLECULARES
Analizaremos cómo se unen los átomos para formar *moléculas* y cómo se representan sus composiciones mediante *fórmulas empíricas* y *moleculares*.

2.7 IONES Y COMPUESTOS IÓNICOS
Aprenderemos que los átomos pueden ganar o perder electrones para formar *iones*. También aprenderemos cómo utilizar la tabla periódica para predecir las cargas de los iones y las fórmulas empíricas de *compuestos iónicos*.

2.8 NOMENCLATURA DE COMPUESTOS INORGÁNICOS
En esta sección se presenta la forma sistemática de nombrar a las sustancias, la cual se conoce como *nomenclatura*, y veremos cómo se aplica para dar nombre a los compuestos inorgánicos.

2.9 ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS SIMPLES
Se presenta una introducción a la *química orgánica*, esto es, la química del elemento carbono.

ÁTOMOS, MOLÉCULAS Y IONES

OBSERVE A SU ALREDEDOR LA GRAN variedad de colores, texturas y otras propiedades en los materiales que lo rodean: los colores en un jardín, la textura de la tela en su ropa, la solubilidad del azúcar en una taza de café, o la transparencia y la belleza de un diamante. Los materiales en nuestro mundo exhiben una variedad sorprendente y aparentemente infinita de propiedades, pero ¿cómo entenderlas y explicarlas?

¿Qué hace que los diamantes sean transparentes y duros, mientras que la sal de mesa es quebradiza y se disuelve en agua? ¿Por qué el papel se quema y por qué el agua extingue al fuego? La estructura y el comportamiento de los átomos son la clave para entender tanto las propiedades físicas como las propiedades químicas de la materia.

A pesar de que los materiales en nuestro mundo varían de forma considerable en cuanto a sus propiedades, todo está formado de aproximadamente 100 elementos y, por lo tanto, de alrededor de 100 tipos de átomos distintos desde el punto de vista químico. En cierto sentido, los átomos son como las 27 letras que integran el alfabeto del español, las cuales se unen en diferentes combinaciones para formar una inmensa cantidad de palabras en nuestro idioma. Pero, ¿con qué reglas se combinan los átomos entre sí? ¿Cómo se relacionan las propiedades de una sustancia con los tipos de átomos que contiene? De hecho, ¿cómo es un átomo y qué hace que los átomos de un elemento sean diferentes de los de otro elemento?

En este capítulo examinaremos la estructura básica de los átomos y analizaremos la formación de moléculas y iones, lo cual constituirá una plataforma para explorar más profundamente la química en los capítulos posteriores.

2.1 TEORÍA ATÓMICA DE LA MATERIA

Los filósofos de la Antigüedad especularon sobre la naturaleza de la "materia" fundamental con el que estaba formado el mundo. Demócrito (460-370 a. C.) y otros filósofos griegos de la Antigüedad pensaban que el mundo material debía estar formado de pequeñas partículas indivisibles a las que llamaron *átomos*, que significa "indivisible". Sin embargo, más tarde, Platón y Aristóteles propusieron la idea de que no podía haber partículas indivisibles, y así la perspectiva "atómica" de la materia se desvaneció por muchos siglos, durante los cuales la filosofía aristotélica dominó la cultura occidental.

El concepto de **átomo** resurgió en Europa durante el siglo XVII. Cuando los científicos intentaron medir las cantidades de elementos que reaccionaban entre sí para formar nuevas sustancias, se estableció la base para una teoría atómica que vinculaba la idea de elementos con la idea de átomos. La teoría nació del trabajo de John Dalton durante el periodo de 1803 a 1807. La teoría atómica de Dalton se apoyaba en los cuatro postulados enunciados en la ▼ **FIGURA 2.1**.

La teoría de Dalton explica varias leyes de combinación química que se conocían en su época, incluyendo la *ley de la composición constante* (Sección 1.2),* basada en el postulado 4:

> En un compuesto dado, son constantes los números relativos y los tipos de átomos.

También explica la *ley de la conservación de la masa*, que se apoya en el postulado 3:

> La masa total de los materiales presentes, después de una reacción química, es la misma que la masa total antes de la reacción.

Una buena teoría explica hechos conocidos y predice nuevos eventos. Dalton utilizó su teoría para deducir la *ley de las proporciones múltiples*:

> Si dos elementos A y B se combinan para formar más de un compuesto, las masas de B que se pueden combinar con una masa dada de A están en razón de pequeños números enteros.

Podemos ilustrar esta ley considerando agua y peróxido de hidrógeno, los cuales están formados por los elementos hidrógeno y oxígeno. Para formar agua, 8.0 g de oxígeno se combinan con 1.0 g de hidrógeno. Para elaborar peróxido de hidrógeno, 16.0 g de oxígeno se combi-

Teoría atómica de Dalton

1. Cada elemento está formado por partículas extremadamente pequeñas llamadas átomos.

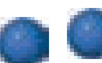




2. Todos los átomos de un elemento dado son idénticos entre sí, pero los átomos de un elemento son diferentes a los átomos de otros elementos.









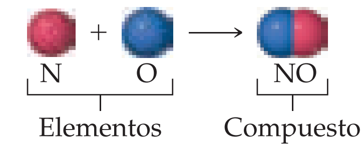
3. Los átomos de un elemento no se pueden transformar en átomos de otro elemento mediante reacciones químicas; los átomos no se crean ni se destruyen en reacciones químicas.







4. Los compuestos se forman cuando los átomos de más de un elemento se combinan; un compuesto dado siempre tiene el mismo número relativo y tipo de átomos.

► **FIGURA 2.1 Teoría atómica de Dalton.** John Dalton (1766-1844), hijo de un humilde tejedor inglés, comenzó a dar clases a la edad de 12 años. Pasó la mayor parte de su vida en Manchester, donde impartió clases tanto en la escuela elemental como en la universidad. Su permanente interés por la meteorología lo llevó a estudiar el comportamiento de los gases, después química y, finalmente, la teoría atómica. A pesar de su humilde origen, Dalton obtuvo una fuerte reputación científica durante toda su vida.

*Este símbolo en forma de cadena que precede a la sección de referencia indica una relación con las ideas presentadas con anterioridad en el texto.

nan con 1.0 g de hidrógeno. Así, la razón de la masa de oxígeno por gramo de hidrógeno para estos compuestos es 2:1. Con base en la teoría atómica de Dalton, se concluye que el peróxido de hidrógeno contiene el doble de átomos de oxígeno por cada átomo de hidrógeno en comparación con el agua.



PIÉNSELO UN POCO

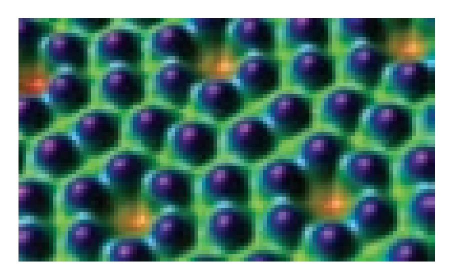
Un compuesto A contiene 1.333 g de oxígeno por gramo de carbono, mientras que el compuesto B contiene 2.666 g de oxígeno por gramo de carbono.

a) ¿Qué ley química ilustran estos datos?

b) Si el compuesto A tiene igual número de átomos de oxígeno y de carbono, ¿qué se puede concluir sobre la composición del compuesto B?

2.2 DESCUBRIMIENTO DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA

Dalton llegó a sus conclusiones sobre los átomos basándose en las observaciones químicas realizadas en el laboratorio. Ni él ni quienes le sucedieron durante el siglo posterior a la publicación de su trabajo contaron con evidencia directa de la existencia de los átomos. Sin embargo, en la actualidad es posible medir las propiedades de átomos individuales e incluso ver imágenes de ellos (▶ **FIGURA 2.2**).



▲ **FIGURA 2.2 Imagen de la superficie del silicio.** Esta imagen se obtuvo mediante una técnica llamada microscopía de efecto túnel. Con la computadora se añadió color a la imagen para distinguir sus características. Cada esfera es un átomo de silicio.

Conforme los científicos desarrollaron métodos para sondear la naturaleza de la materia, el átomo, que se suponía indivisible, comenzó a dar señales de tener una estructura más compleja; ahora se sabe que los átomos se componen de **partículas subatómicas**. Antes de resumir el modelo actual, se considerarán brevemente algunos de los importantes descubrimientos que llevaron a ese modelo. Se verá que el átomo está parcialmente compuesto por partículas con carga eléctrica: algunas tienen una carga positiva y otras una carga negativa. A medida que se explique el desarrollo de nuestro actual modelo del átomo, tenga presente este hecho: *las partículas con la misma carga se repelen entre sí, mientras que las partículas con cargas diferentes se atraen*.

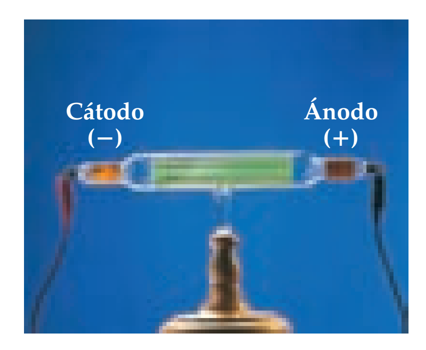
Rayos catódicos y electrones

A mediados del siglo XIX, los científicos comenzaron a estudiar la descarga eléctrica a través de un tubo de vidrio parcialmente al vacío (▼ **FIGURA 2.3**). Cuando se aplicó un alto voltaje a los electrodos del tubo, se produjo una radiación entre los electrodos. Esta radiación, conocida como **rayos catódicos**, se originó en el electrodo negativo y viajó al electrodo positivo. Aunque los rayos en sí no podían verse, su presencia se detectó porque ocasionan que ciertos materiales sean *fluorescentes* o emitan luz.



IMAGINE

¿Cómo se sabe que los rayos catódicos viajan del cátodo al ánodo?



a) Los electrones se desplazan del cátodo (electrodo negativo) al ánodo (electrodo positivo). El tubo contiene una pantalla de vidrio (colocada diagonalmente respecto al haz de electrones) fluorescente, que muestra la trayectoria de los rayos catódicos.

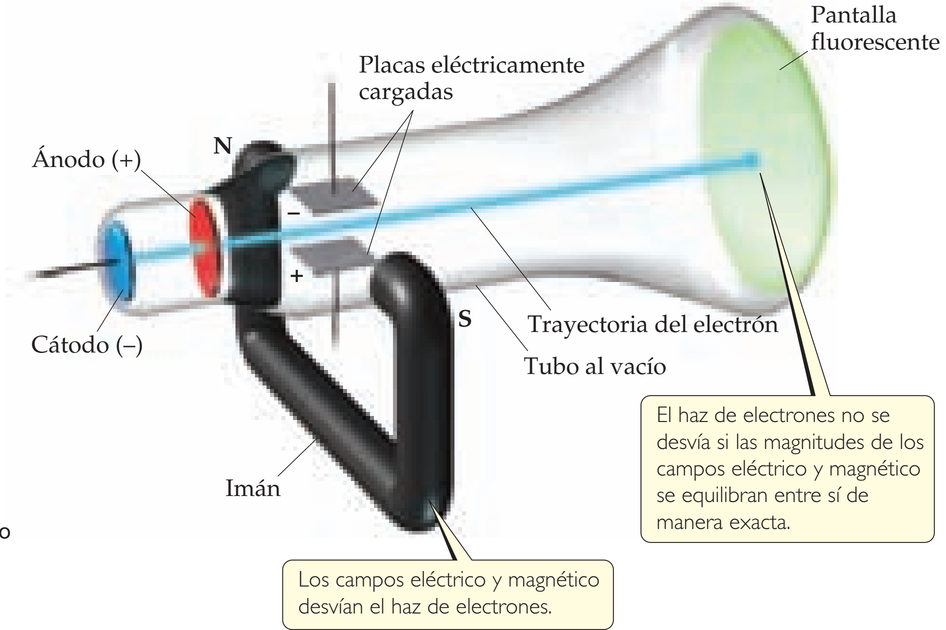


b) Los rayos son desviados por un imán.

◀ **FIGURA 2.3 Tubo de rayos catódicos.**

IMAGINE

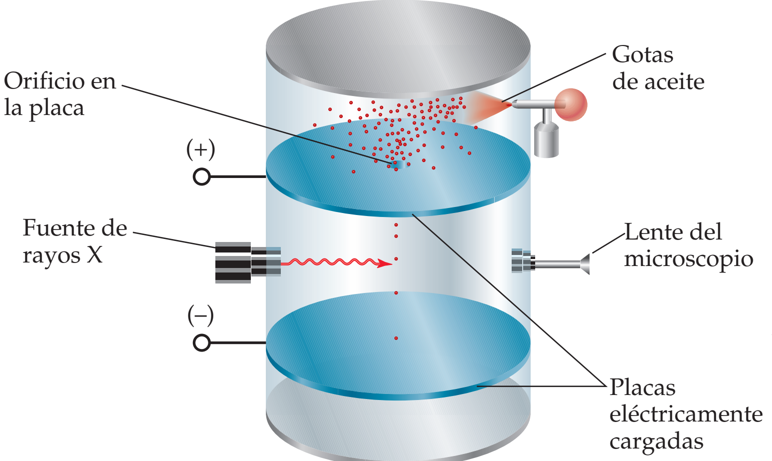
Si no se aplicara campo magnético, ¿usted esperaría que el haz de electrones se desviara hacia arriba o hacia abajo debido al campo eléctrico?



▶ **FIGURA 2.4 Tubo de rayos catódicos con campos eléctrico y magnético perpendiculares.** Los rayos catódicos (electrones) se originan en el cátodo y son acelerados hacia el ánodo, que tiene un orificio en su centro. Un delgado haz de electrones pasa a través del orificio y viaja hacia la pantalla fluorescente. Se ajustan las magnitudes de los campos eléctrico y magnético de tal manera que sus efectos se cancelen entre sí, permitiendo que el haz viaje en línea recta.

Los experimentos mostraron que los rayos catódicos eran desviados por campos eléctricos o magnéticos de manera consistente como un flujo de carga eléctrica negativa. El científico británico J.J. Thomson (1856-1940) observó que la naturaleza de los rayos catódicos es la misma independientemente de la identidad del material del cátodo. En un artículo publicado en 1897, Thomson describió los rayos catódicos como un haz de partículas con carga negativa. Dicho artículo se considera el "descubrimiento" de lo que después se conoció como el *electrón*.

Thomson construyó un tubo de rayos catódicos con un orificio en el ánodo por el cual pasaba un haz de electrones. Las placas eléctricamente cargadas y el imán se posicionaron en forma perpendicular al haz de electrones, y en un extremo se colocó una pantalla fluorescente (▲ **FIGURA 2.4**). El campo eléctrico desvió los rayos en una dirección, y el campo magnético lo hizo en la dirección opuesta. Thomson ajustó las magnitudes de los campos de manera que los efectos se equilibraran entre sí, permitiendo que los electrones viajaran en línea recta hacia la pantalla. Conociendo las magnitudes de los campos que permitían el movimiento rectilíneo fue posible calcular un valor de 1.76×10^8 coulombs por gramo para la razón de la carga eléctrica del electrón con respecto a su masa.*



▲ **FIGURA 2.5 Experimento de las gotas de aceite que Millikan utilizó para medir la carga del electrón.** A pequeñas gotas de aceite se les permitió caer entre placas eléctricamente cargadas. Las gotas adquirieron electrones adicionales debido a la irradiación de rayos X y, así, quedaron cargadas negativamente. Millikan midió cómo la variación del voltaje entre las placas afectaba la rapidez de caída. Con esos datos determinó la carga negativa de las gotas. Como la carga de cualquier gota siempre era algún múltiplo entero de 1.602×10^{-19} C, Millikan dedujo que este valor era la carga de un electrón individual.

Al conocerse la razón entre carga y masa del electrón, medir la carga o la masa de un electrón conduciría al valor de la otra cantidad. En 1909, Robert Millikan (1868-1953) de la Universidad de Chicago logró medir la carga de un electrón realizando el experimento descrito en la ◀ **FIGURA 2.5**. Entonces calculó la masa del electrón utilizando su valor experimental para la carga, 1.602×10^{-19} C, y la razón entre carga y masa de Thomson, 1.76×10^8 C/g:

$$\text{Masa del electrón} = \frac{1.602 \times 10^{-19}\ \text{C}}{1.76 \times 10^{8}\ \text{C/g}} = 9.10 \times 10^{-28}\ \text{g}$$

*El coulomb (C) es la unidad del SI para la carga eléctrica.

Este resultado concuerda bien con el valor actualmente aceptado para la masa del electrón, 9.10938×10^{-28} g. Esta masa es aproximadamente 2000 veces más pequeña que la del hidrógeno, el átomo más ligero.

Radiactividad

En 1896 el científico francés Henri Becquerel (1852-1908) descubrió que un compuesto de uranio emitía espontáneamente radiación de alta energía. Esta emisión espontánea de radiación se conoce como **radiactividad.** A sugerencia de Becquerel, Marie Curie (▶ **FIGURA 2.6**) y su esposo, Pierre, iniciaron experimentos para aislar los componentes radiactivos del compuesto.

Estudios posteriores sobre la naturaleza de la radiactividad, principalmente los del científico británico Ernest Rutherford (▶ **FIGURA 2.7**), revelaron tres tipos de radiación: alfa (α), beta (β) y gamma (γ). Las trayectorias de las radiaciones α y β se desvían por un campo eléctrico, aunque en direcciones opuestas; la radiación γ no se ve afectada por el campo (▼ **FIGURA 2.8**).

Rutherford demostró que tanto los rayos α como los β consisten en partículas de rápido movimiento. De hecho, las partículas β son electrones de alta velocidad y pueden considerarse el equivalente radiactivo de los rayos catódicos; una placa con carga positiva los atrae. Las partículas α tienen carga positiva y son atraídas hacia una placa negativa. En unidades de carga del electrón, las partículas β tienen una carga de $1-$, y las partículas α una carga de $2+$. Cada partícula α tiene una masa de aproximadamente 7400 veces la de un electrón. La radiación gamma es de alta energía, similar a los rayos X; no consiste en partículas y no tiene carga.

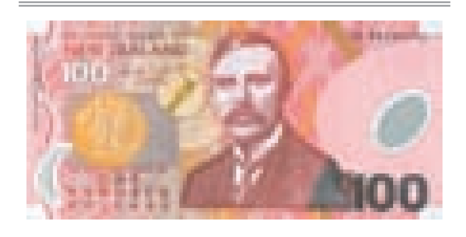
Modelo nuclear del átomo

Con la creciente evidencia de que el átomo está compuesto de partículas aún más pequeñas, se puso atención a cómo se relacionaban dichas partículas. A principios del siglo XX, Thomson razonó que puesto que los electrones solo contribuyen con una fracción muy pequeña a la masa de un átomo, probablemente serían responsables de una fracción igualmente pequeña del tamaño del átomo. Entonces propuso que el átomo era una esfera de materia con carga positiva uniforme en la cual los electrones estaban incrustados como las pasas en un pudín o las semillas en una sandía (▶ **FIGURA 2.9**). Este modelo, también conocido como *pudín con pasas*, porque recordaba al tradicional postre inglés, tuvo una aceptación muy breve.

En 1910 Rutherford estudiaba los ángulos de desviación o *dispersión* de las partículas α, a medida que pasaban a través de una delgada laminilla de oro (▶ **FIGURA 2.10**). Descubrió que casi todas las partículas α pasaban directamente a través de la laminilla sin desviación, mientras que unas cuantas partículas se desviaban aproximadamente 1 grado, lo que era congruente con el modelo del pudín con pasas de Thomson. Para estar seguros por completo, Rutherford sugirió que Ernest Marsden, un estudiante universitario que trabajaba en el laboratorio, buscara evidencia de dispersión en ángulos grandes. Para sorpresa de todos, se observó una pequeña cantidad de partículas que se dispersaban en ángulos grandes, en tanto que algunas partículas se dispersaban hacia atrás en la dirección de donde provenían. Estos resultados no encontraron una explicación evidente de inmediato, pero eran claramente incongruentes con el modelo del pudín con pasas de Thomson.



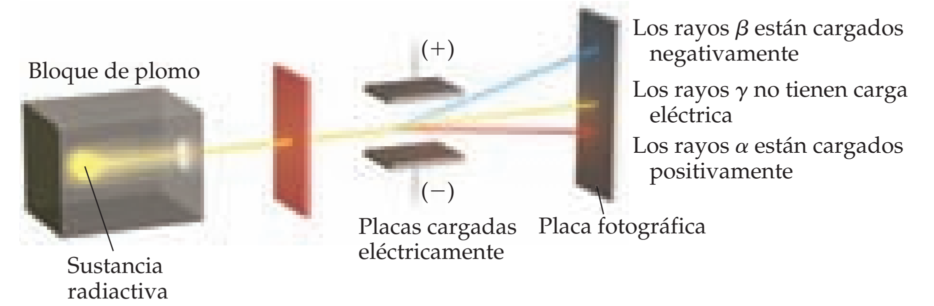
▲ **FIGURA 2.6 Marie Sklodowska Curie (1867–1934).** Cuando Marie Curie presentó su tesis doctoral, esta se consideró la mayor contribución individual de cualquier tesis doctoral en la historia de la ciencia. En 1903 Henri Becquerel, Marie Curie y su esposo, Pierre, fueron galardonados con el Premio Nobel de Física por su importante trabajo sobre la radiactividad (un término que ella acuñó). En 1911 Marie Curie ganó un segundo Premio Nobel, esta vez en química, por su descubrimiento de los elementos polonio y radio.



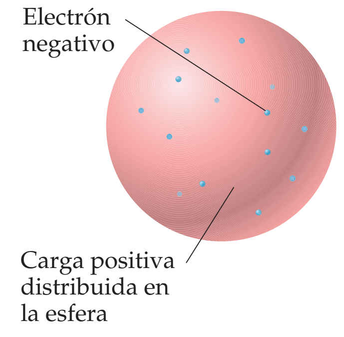
▲ **FIGURA 2.7 Ernest Rutherford (1871–1937).** En 1895, Rutherford fue galardonado con un puesto en la Universidad de Cambridge, Inglaterra, donde trabajó con J.J. Thomson. En 1898 se incorporó a la Universidad McGill en Montreal, donde realizó su investigación sobre la radiactividad que le permitió obtener el Premio Nobel de Química en 1908. En 1907 Rutherford regresó a Inglaterra para unirse al cuerpo docente de la Universidad de Manchester, donde en 1910 efectuó sus famosos experimentos de dispersión de partículas α. En 1992 su país natal, Nueva Zelanda, lo honró imprimiendo su imagen en los billetes de $100.

IMAGINE

¿Cuáles de los tres tipos de radiación mostrados están formados por electrones? ¿Por qué esos rayos se desvían más que los otros?



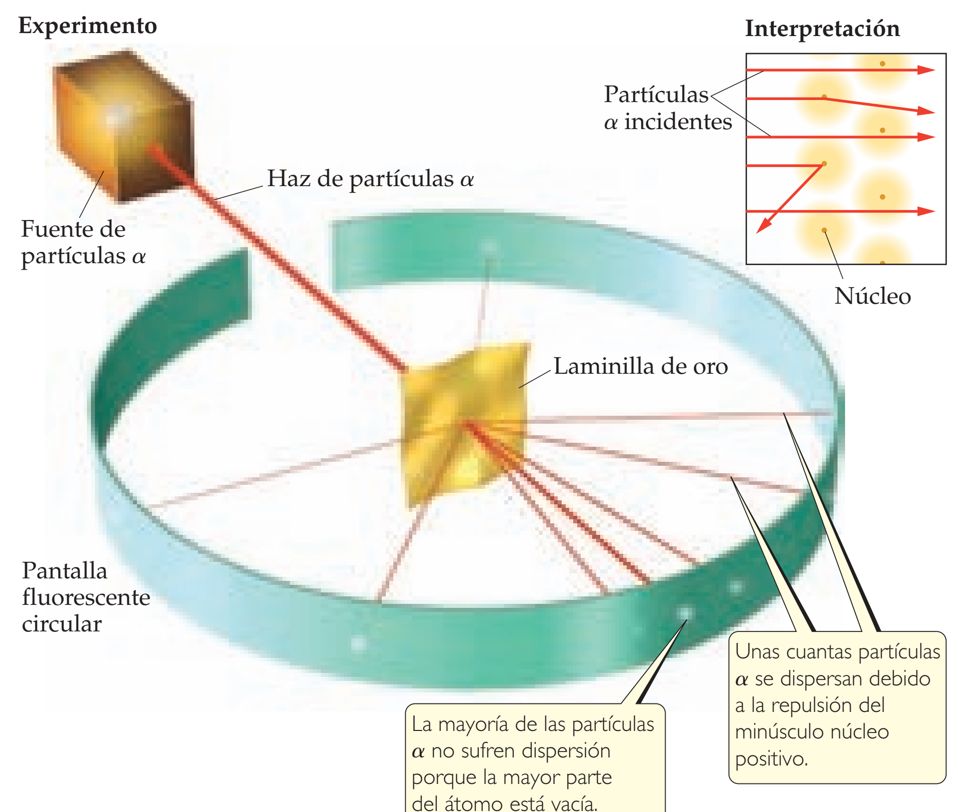
▲ **FIGURA 2.8 Comportamiento de los rayos alfa (α), beta (β) y gamma (γ) en un campo eléctrico.**



▲ **FIGURA 2.9 Modelo del "pudín con pasas" del átomo de J.J. Thomson.** Ernest Rutherford demostró que este modelo era erróneo.


IMAGINE

¿Cuál es la carga de las partículas que forman el haz?



▶ **FIGURA 2.10 Experimento de Rutherford sobre la dispersión de partículas α.** Cuando las partículas α pasan a través de la laminilla de oro, la mayoría de ellas no sufre desviación, pero unas cuantas se dispersan, algunas inclusive en ángulos grandes. De acuerdo con el modelo del átomo de pudín con pasas, las partículas solo deberían experimentar muy pequeñas desviaciones. El modelo nuclear del átomo explica por qué unas cuantas partículas α se dispersan en ángulos grandes. Para claridad, aquí se muestra el átomo nuclear como una esfera coloreada, pero la mayor parte del espacio alrededor del núcleo está vacía, excepto por los minúsculos electrones que se mueven a su alrededor.

Rutherford explicó los resultados postulando el **modelo nuclear** del átomo, un modelo en el cual la mayor parte de la masa de cada átomo de oro y toda su carga positiva residen en una región muy pequeña y extremadamente densa a la que llamó **núcleo**. Después, postuló que casi todo el volumen de un átomo es espacio vacío en el que los electrones se mueven alrededor del núcleo. En el experimento de dispersión de partículas α, la mayoría de las partículas pasaron sin dispersarse a través de la laminilla debido a que no encontraron el diminuto núcleo de algún átomo de oro. Sin embargo, de vez en cuando, una partícula α se acerca a un núcleo de oro. La repulsión entre la elevada carga positiva del núcleo de oro y la carga positiva de la partícula α fue lo suficientemente fuerte para desviar la partícula, como se muestra en la figura 2.10.

Experimentos posteriores condujeron al descubrimiento de partículas positivas (*protones*) y partículas neutras (*neutrones*) en el núcleo. Los protones fueron descubiertos en 1919 por Rutherford y los neutrones en 1932 por el científico británico James Chadwick (1891-1972). Así, el átomo está compuesto de electrones, protones y neutrones.


PIÉNSELO UN POCO

¿Qué le ocurre a la mayoría de las partículas α que golpean la laminilla de oro en el experimento de Rutherford? ¿Por qué se comportan de esa manera?

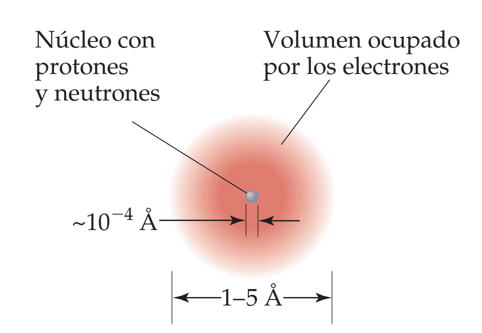
2.3 CONCEPCIÓN MODERNA DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA

Desde la época de Rutherford, conforme los físicos han aprendido más y más sobre los núcleos atómicos, la lista de partículas que forman el núcleo ha crecido y continúa haciéndolo. Sin embargo, como químicos se puede adoptar una visión sencilla del átomo porque solo tres partículas subatómicas, el **protón**, el **neutrón** y el **electrón**, se relacionan con el comportamiento químico.

Ya se señaló que la carga de un electrón es -1.602×10^{-19} C. La de un protón es igual en magnitud, $+1.602 \times 10^{-19}$ C. La cantidad 1.602×10^{-19} C se conoce como **carga electrónica**. Por conveniencia, las cargas de las partículas atómicas y subatómicas generalmente

se expresan como múltiplos de esta carga, y no en coulombs. Así, la carga del electrón es 1− y la del protón es 1+ (*Nota:* Las unidades de estos valores son unidades atómicas). Los neutrones son eléctricamente neutros (de ahí su nombre). *Todo átomo tiene igual número de electrones y protones; por lo tanto, los átomos no tienen carga eléctrica neta.*

Los protones y neutrones residen en el minúsculo núcleo del átomo. La mayor parte del volumen de un átomo es el espacio donde residen los electrones (► **FIGURA 2.11**). Los electrones son atraídos por los protones del núcleo mediante la fuerza electrostática que existe entre las partículas de carga eléctrica opuesta. En capítulos posteriores veremos que la magnitud de las fuerzas atractivas entre los electrones y el núcleo puede utilizarse para explicar muchas de las diferencias entre elementos.



▲ **FIGURA 2.11 Estructura del átomo.** Una nube de electrones que se mueven con rapidez ocupa la mayor parte del volumen atómico. El núcleo ocupa una minúscula región en el centro del átomo, y contiene protones y neutrones. En el núcleo está prácticamente toda la masa del átomo.



PIÉNSELO UN POCO

a) Si un átomo tiene 15 protones, ¿cuál es su número de electrones?
b) ¿En qué parte del átomo residen los protones?

Los átomos tienen masas extremadamente pequeñas. Por ejemplo, la masa del átomo más pesado que se conoce es de aproximadamente 4×10^{-22} g. Ya que sería engorroso expresar masas tan pequeñas en gramos, se utiliza la **unidad de masa atómica** (uma);* 1 uma $= 1.66054 \times 10^{-24}$ g. Un protón tiene una masa de 1.0073 uma, un neutrón de 1.0087 uma, y un electrón de 5.486×10^{-4} uma (▼ **TABLA 2.1**). Como se necesitarían 1836 electrones para igualar la masa de un protón o de un neutrón, el núcleo contiene la mayor parte de la masa de un átomo.

La mayoría de los átomos tienen diámetros de entre 1×10^{-10} m y 5×10^{-10} m. Una unidad de longitud conveniente, aunque no del SI, utilizada para dimensiones atómicas es el **angstrom** (Å); 1 Å $= 1 \times 10^{-10}$ m. Así, los átomos tienen diámetros de aproximadamente 1 a 5 Å. Por ejemplo, el diámetro de un átomo de cloro es de 200 pm o 2.0 Å.

EJERCICIO RESUELTO 2.1 Tamaño atómico

El diámetro de una moneda de 10 centavos de dólar mide 17.9 mm, y el diámetro de un átomo de plata mide 2.88 Å. ¿Cuántos átomos de plata se podrían acomodar, uno al lado del otro, a lo largo del diámetro de la moneda?

SOLUCIÓN

La incógnita es el número de átomos de plata (Ag). Utilizando la relación 1 átomo de Ag = 2.88 Å como factor de conversión que relaciona el número de átomos y la distancia, se puede comenzar con el diámetro de la moneda, convirtiendo primero esta distancia a angstroms y después empleando el diámetro de un átomo de Ag para convertir la distancia al número de átomos de Ag:

$$\text{Átomos de Ag} = (17.9\ \text{mm})\left(\frac{10^{-3}\ \text{m}}{1\ \text{mm}}\right)\left(\frac{1\ \text{Å}}{10^{-10}\ \text{m}}\right)\left(\frac{1\ \text{átomo de Ag}}{2.88\ \text{Å}}\right) = 6.22 \times 10^{7}\ \text{átomos de Ag}$$

Es decir, ¡62.2 millones de átomos de plata podrían situarse, uno al lado de otro, a lo largo del diámetro de la moneda!

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El diámetro de un átomo de carbono es 1.54 Å. ***a***) Exprese el diámetro en picómetros. ***b***) ¿Cuántos átomos de carbono podrían alinearse, uno al lado del otro, a través del ancho de una línea trazada por un lápiz, la cual tiene un espesor de 0.20 mm?

Respuestas: ***a***) 154 pm, ***b***) 1.3×10^{6} átomos de C

El diámetro de un núcleo atómico es de aproximadamente 10^{-4} Å, solo una pequeña fracción del diámetro del átomo como un todo. Es posible apreciar los tamaños relativos del

TABLA 2.1 • Comparación del protón, neutrón y electrón

Partícula	Carga	Masa (uma)
Protón	Positiva (1+)	1.0073
Neutrón	Ninguna (neutra)	1.0087
Electrón	Negativa (1−)	5.486×10^{-4}

*La abreviatura del SI para la unidad de masa atómica es u. Aquí se utilizará la abreviatura más común, uma.

UNA MIRADA DE CERCA

FUERZAS BÁSICAS

En la naturaleza se conocen cuatro fuerzas básicas: **1.** gravitacional, **2.** electromagnética, **3.** nuclear fuerte y **4.** nuclear débil. Las *fuerzas gravitacionales* son fuerzas atractivas que actúan entre todos los objetos en proporción de sus masas. Las fuerzas gravitacionales entre átomos o entre partículas subatómicas son tan pequeñas que carecen de importancia química.

Las *fuerzas electromagnéticas* son fuerzas atractivas o repulsivas que actúan entre objetos cargados eléctrica o magnéticamente. Las fuerzas eléctricas son importantes para entender el comportamiento químico de los átomos. La magnitud de la fuerza eléctrica entre dos partículas cargadas está dada por la *ley de Coulomb*: $F = kQ_1Q_2/d^2$, donde Q_1 y Q_2 son las magnitudes de las cargas de las dos partículas, d es la distancia entre sus centros, y k es una constante determinada por las unidades para Q y d. Un valor negativo para la fuerza indica atracción, mientras que un valor positivo significa repulsión.

Todos los núcleos, excepto los de los átomos de hidrógeno, contienen dos o más protones. Como cargas semejantes se repelen, la repulsión eléctrica haría que los protones se apartaran entre sí, pero la *fuerza nuclear fuerte* se encarga de mantenerlos juntos. Esta fuerza actúa entre partículas subatómicas, como en el núcleo. A esta distancia, la fuerza nuclear fuerte atractiva es más intensa que la fuerza eléctrica repulsiva entre las cargas positivas, y así el núcleo permanece unido.

La *fuerza nuclear débil* es mucho menos intensa que la fuerza eléctrica, pero más intensa que la fuerza gravitacional. Su existencia se manifiesta en ciertos tipos de radiactividad.

EJERCICIO RELACIONADO: 2.88

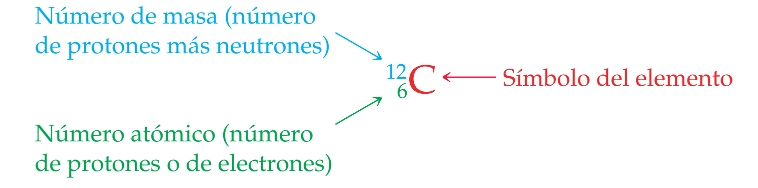
átomo y su núcleo imaginándose que si el átomo de hidrógeno fuera tan grande como un estadio de fútbol, el núcleo tendría el tamaño de una pequeña canica. Debido a que el diminuto núcleo contiene la mayor parte de la masa del átomo en tan pequeño volumen, tiene una densidad asombrosa, del orden de 10^{13} a 10^{14} g/cm^3. Una caja de cerillos llena de un material de tal densidad pesaría ¡más de 2,500 millones de toneladas!

La figura 2.11 muestra una ilustración del átomo que incorpora las características que se acaban de analizar. Los electrones desempeñan la función más importante en las reacciones químicas. El significado de representar la región que contiene a los electrones como una nube difusa se comprenderá en capítulos posteriores, cuando se consideren las energías y los arreglos espaciales de los electrones.

Números atómicos, números de masa e isótopos

Lo que hace que un átomo de un elemento sea diferente de un átomo de otro elemento es que los átomos de cada elemento tienen un *número característico de protones*. De hecho, el número de protones en un átomo de cualquier elemento en particular se conoce como el **número atómico** de este. Ya que un átomo no tiene carga eléctrica neta, el número de electrones que contiene debe ser igual al número de protones. Por ejemplo, todos los átomos de carbono tienen seis protones y seis electrones, mientras que todos los átomos de oxígeno tienen ocho protones y ocho electrones. Así, el número atómico del carbono es 6, mientras que el número atómico del oxígeno es 8. El número atómico de cada elemento aparece con su nombre y su símbolo en la segunda de forros de este libro.

Los átomos de un elemento determinado pueden diferir en el número de neutrones que contienen y, como consecuencia, en su masa. Por ejemplo, la mayoría de los átomos de carbono tienen seis neutrones, aunque algunos tienen más y otros menos. El símbolo $^{12}_{6}\mathrm{C}$ (se lee "carbono doce", carbono-12) representa al átomo de carbono que contiene seis protones y seis neutrones. El número atómico está representado por el subíndice; el superíndice, conocido como **número de masa**, es el número de protones más neutrones en el átomo:



Como todos los átomos de un elemento determinado tienen el mismo número atómico, el subíndice es redundante y con frecuencia se omite. Así, el símbolo del carbono-12 puede representarse simplemente como $^{12}\mathrm{C}$. Como un ejemplo más de esta notación, los átomos de carbono que contienen seis protones y ocho neutrones tienen un número de masa de 14, se representan como $^{14}_{6}\mathrm{C}$ o $^{14}\mathrm{C}$, y se conocen como carbono-14.

TABLA 2.2 • Algunos isótopos del carbono*

Símbolo	Número de protones	Número de electrones	Número de neutrones
^{11}C	6	6	5
^{12}C	6	6	6
^{13}C	6	6	7
^{14}C	6	6	8

*Casi el 99% del carbono encontrado en la naturaleza es ^{12}C.

Los átomos con números atómicos idénticos, pero con números de masa diferentes (es decir, igual número de protones, pero diferente número de neutrones) se conocen como **isótopos**. La ▲ TABLA 2.2 presenta varios isótopos del carbono. En general, se utilizará la notación con superíndices solo al hacer referencia a un isótopo particular de un elemento.

EJERCICIO RESUELTO 2.2 **Cálculo del número de partículas subatómicas en los átomos**

¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en ***a***) un átomo de ^{197}Au, ***b***) un átomo de estroncio-90?

SOLUCIÓN

a) El superíndice 197 es el número de masa (protones + neutrones). De acuerdo con la lista de elementos en la segunda de forros, el oro tiene un número atómico de 79. En consecuencia, un átomo de ^{197}Au tiene 79 protones, 79 electrones y $197 - 79 = 118$ neutrones. ***b***) El número atómico del estroncio (listado en la segunda de forros) es 38. Así, todos los átomos de este elemento tienen 38 protones y 38 electrones. El isótopo del estroncio-90 tiene $90 - 38 = 52$ neutrones.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos protones, neutrones y electrones existen en ***a***) un átomo de ^{138}Ba, ***b***) un átomo de fósforo-31?

Respuesta: ***a***) 56 protones, 56 electrones y 82 neutrones; ***b***) 15 protones, 15 electrones y 16 neutrones.

EJERCICIO RESUELTO 2.3 **Uso de símbolos para los átomos**

El magnesio tiene tres isótopos con números de masa 24, 25 y 26. ***a***) Escriba el símbolo químico completo (superíndice y subíndice) de cada uno de ellos. ***b***) ¿Cuántos neutrones hay en un átomo de cada isótopo?

SOLUCIÓN

a) El magnesio tiene un número atómico de 12, así que todos los átomos de magnesio contienen 12 protones y 12 electrones. Por lo tanto, los tres isótopos se representan como $^{24}_{12}Mg$, $^{25}_{12}Mg$ y $^{26}_{12}Mg$. ***b***) El número de neutrones en cada isótopo es el número de masa menos el número de protones. Entonces, los números de neutrones en un átomo de cada isótopo son 12, 13 y 14, respectivamente.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba el símbolo químico completo para el átomo que contiene 82 protones, 82 electrones y 126 neutrones.

Respuesta: $^{208}_{82}Pb$

2.4 MASAS ATÓMICAS

Los átomos son pequeños fragmentos de materia, por lo que tienen masa. En esta sección se analiza la escala de masa utilizada para los átomos y se presenta el concepto de *masa atómica* (también llamada peso atómico).

La escala de masa atómica

Los científicos del siglo XIX estaban conscientes de que los átomos de diferentes elementos tenían masas diferentes. Por ejemplo, encontraron que cada 100.0 g de agua contenía 11.1 g

de hidrógeno y 88.9 g de oxígeno. Así, el agua contiene 88.9/11.1 = 8 veces tanto oxígeno en masa como hidrógeno. Una vez que los científicos comprendieron que el agua contiene dos átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno, concluyeron que un átomo de oxígeno debe tener $2 \times 8 = 16$ veces tanta masa como un átomo de hidrógeno. Al hidrógeno, el átomo más ligero, se le asignó de manera arbitraria una masa relativa de 1 (sin unidades). Las masas atómicas de otros elementos primero se determinaron en relación con este valor. Por lo tanto, al oxígeno se le asignó una masa atómica de 16.

En la actualidad se pueden determinar las masas de átomos individuales con un alto grado de exactitud. Por ejemplo, se sabe que el átomo de ^{1}H tiene una masa de 1.6735×10^{-24} g y el átomo de ^{16}O tiene una masa de 2.6560×10^{-23} g. Como se observó en la sección 2.3, es conveniente emplear la *unidad de masa atómica* (uma) cuando se manejan estas masas extremadamente pequeñas:

$$1 \text{ uma} = 1.66054 \times 10^{-24} \text{ g y } 1 \text{ g} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ uma}$$

En la actualidad, la unidad de masa atómica se define asignando una masa de exactamente 12 uma a un átomo del isótopo de carbono ^{12}C. En esas unidades, un átomo de ^{1}H tiene una masa de 1.0078 uma, y un átomo de ^{16}O tiene una masa de 15.9949 uma.

Masa atómica

La mayoría de los elementos se encuentran en la naturaleza como mezclas de isótopos. Se puede determinar la *masa atómica promedio* de un elemento, generalmente llamada la **masa atómica** (o peso atómico) del elemento, utilizando las masas de sus isótopos y sus abundancias relativas:

$$\text{Masa atómica} = \sum[(\text{masa del isótopo}) \times (\text{abundancia fraccionaria del isótopo})] \text{ sobre todos los isótopos del elemento} \quad [2.1]$$

Por ejemplo, el carbono presente en la naturaleza está compuesto por 98.93% de ^{12}C y 1.07% de ^{13}C. Las masas de esos isótopos son 12 uma (exactamente) y 13.00335 uma, respectivamente, lo que constituye la masa atómica del carbono:

$$(0.9893)(12 \text{ uma}) + (0.0107)(13.00335 \text{ uma}) = 12.01 \text{ uma}$$

Las masas atómicas de los elementos se presentan tanto en la tabla periódica como en la tabla de elementos en la segunda de forros de este libro.



PIÉNSELO UN POCO

Un átomo particular de cromo tiene una masa de 52.94 uma, mientras que la masa atómica del cromo es de 51.99 uma. Explique la diferencia entre las dos masas.

EJERCICIO RESUELTO 2.4 **Cálculo de la masa atómica de un elemento a partir de las abundancias isotópicas**

El cloro que se encuentra en la naturaleza es 75.78% de ^{35}Cl (masa atómica de 34.969 uma) y 24.22% de ^{37}Cl (masa atómica de 36.966 uma). Calcule la masa atómica del cloro.

SOLUCIÓN

Se puede calcular la masa atómica si la abundancia de cada isótopo se multiplica por su masa atómica y, después, se suman esos productos. Como 75.78% = 0.7578 y 24.22% = 0.2422, se tiene que

$$\begin{aligned}\text{Masa atómica} &= (0.7578)(34.969 \text{ uma}) + (0.2422)(36.966 \text{ uma})\\ &= 26.50 \text{ uma} + 8.953 \text{ uma}\\ &= 35.45 \text{ uma}\end{aligned}$$

Esta respuesta tiene sentido: la masa atómica, que en realidad es la masa atómica promedio, se ubica entre las masas de los dos isótopos y está más cerca del valor del ^{35}Cl, que es el isótopo más abundante.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

En la naturaleza existen tres isótopos del silicio: ^{28}Si (92.23%), con masa atómica de 27.97693 uma; ^{29}Si (4.68%), con masa atómica 28.97649 uma; y ^{30}Si (3.09%), con masa atómica de 29.97377 uma. Calcule la masa atómica del silicio.

Respuesta: 28.09 uma

UNA MIRADA DE CERCA

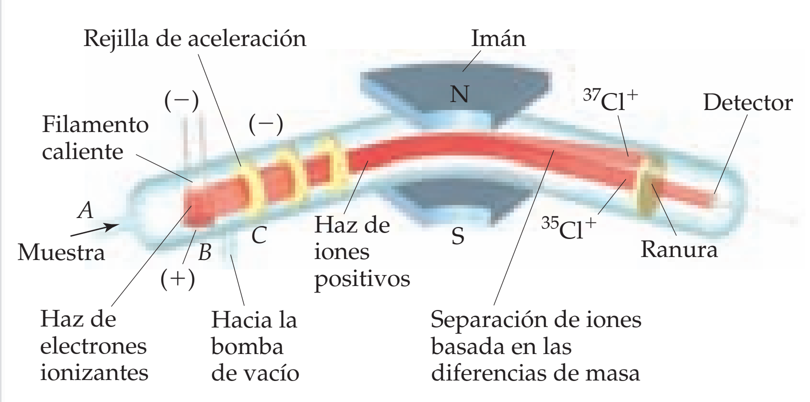
EL ESPECTRÓMETRO DE MASAS

El medio más exacto para determinar masas atómicas es el **espectrómetro de masas** (▼ **FIGURA 2.12**). Una muestra gaseosa se introduce por *A* y es bombardeada en *B* por un flujo de electrones de alta energía. Las colisiones entre los electrones y los átomos o las moléculas del gas producen partículas cargadas positivamente que, entonces, se aceleran hacia una rejilla cargada negativamente (*C*). Después de que las partículas pasan a través de la rejilla, se encuentran con dos ranuras que solo permiten el paso de un delgado haz de partículas. Luego, este haz pasa entre los polos de un imán, el cual desvía las partículas en una trayectoria curva. Para partículas con la misma carga, la magnitud de la desviación depende de la masa: cuanto más masiva sea la partícula, menor es la desviación. Por lo tanto, las partículas se separan de acuerdo con sus masas. Al modificar la fuerza del campo magnético o el voltaje acelerador en la rejilla, se pueden seleccionar partículas cargadas con masas diferentes para que entren al detector.

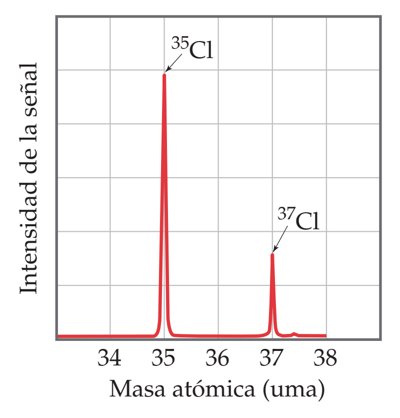
A la gráfica de la intensidad de la señal del detector contra la masa atómica de la partícula se le llama *espectro de masas* (▼ **FIGURA 2.13**). El análisis de un espectro de masas proporciona tanto las masas de las partículas cargadas que llegaron al detector como sus abundancias relativas, las cuales se obtienen de las intensidades de la señal. Conociendo la masa atómica y la abundancia de cada isótopo, se puede calcular la masa atómica de un elemento, como se vio en el ejercicio resuelto 2.4.

En la actualidad, los espectrómetros de masas se utilizan a menudo para identificar compuestos químicos y analizar mezclas de sustancias. Cualquier molécula que pierde electrones se puede separar para formar un arreglo de fragmentos cargados positivamente. El espectrómetro de masas mide las masas de esos fragmentos, y produce una “huella” química de la molécula que proporciona pistas sobre cómo estaban conectados los átomos en la molécula original. Así, un químico podría emplear esta técnica para determinar la estructura molecular de un compuesto recién sintetizado, o bien, para identificar un contaminante en el ambiente.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 2.33, 2.34, 2.35*b*), 2.36, 2.92 y 2.93



▲ **FIGURA 2.12 Espectrómetro de masas.** Los átomos de Cl se introducen por *A* y se ionizan para formar iones Cl^+, que se dirigen a través de un campo magnético. Las trayectorias de los iones de los dos isótopos del Cl divergen al pasar por el campo.



▲ **FIGURA 2.13 Espectro de masas del cloro atómico.** Las abundancias fraccionarias de los isótopos ^{35}Cl y ^{37}Cl están indicadas por las intensidades de la señal relativas de los haces que llegan al detector del espectrómetro de masas.

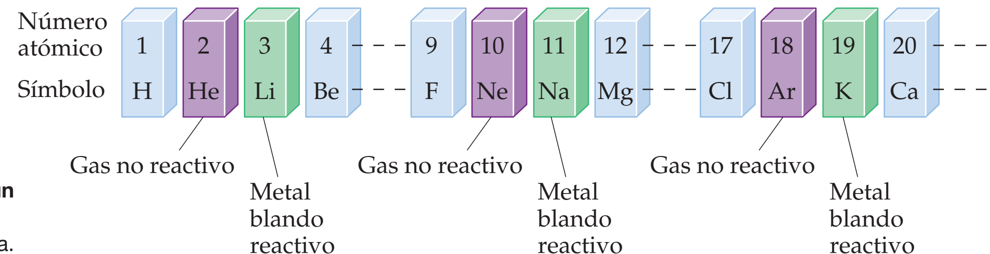
2.5 LA TABLA PERIÓDICA

A principios del siglo XIX, a medida que crecía la lista de elementos conocidos, se intentaba descubrir patrones en el comportamiento químico. Esos esfuerzos culminaron en 1869, cuando se desarrolló la tabla periódica. En capítulos posteriores habrá mucho qué decir sobre la tabla periódica, pero es muy importante y útil que usted la conozca desde ahora. Aprenderá con rapidez que *la tabla periódica es la herramienta más importante utilizada en química para organizar y recordar hechos químicos*.

Muchos elementos muestran fuertes similitudes entre sí. Por ejemplo, los elementos litio (Li), sodio (Na) y potasio (K) son metales blandos muy reactivos. Los elementos helio (He), neón (Ne) y argón (Ar) son gases muy poco reactivos (inertes). Si los elementos se ordenan de manera creciente en relación con sus números atómicos, sus propiedades químicas y físicas exhiben un patrón repetitivo o *periódico*. Por ejemplo, cada uno de los metales blandos reactivos (litio, sodio y potasio) se encuentra inmediatamente después de uno de los gases no reactivos (helio, neón y argón), como se observa en la ► **FIGURA 2.14**.

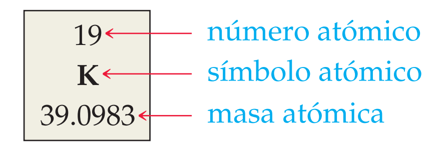
IMAGINE

Si F es un no metal reactivo, ¿qué otro elemento o elementos que aquí se muestra(n) se puede esperar que también sea un no metal reactivo?



▶ **FIGURA 2.14 El arreglo de los elementos por número atómico revela un patrón periódico de sus propiedades.** Este patrón es la base de la tabla periódica.

El arreglo de elementos en orden creciente de su número atómico, donde los elementos con propiedades similares se encuentran en columnas verticales, se conoce como **tabla periódica** (▼ **FIGURA 2.15**). Para cada elemento, la tabla indica el número y el símbolo atómicos, y con frecuencia también se da la masa atómica, como en esta típica entrada para el potasio:



Es probable que existan pequeñas diferencias en la tabla periódica de un libro a otro, o entre las que se pueden consultar en las bibliotecas y la de este libro; pero tales diferencias solo son cuestiones de estilo, o se deben a información adicional incluida. En realidad, no hay diferencias fundamentales.

Periodos, filas horizontales

Grupos, columnas verticales con elementos que tienen propiedades similares

Elementos, arreglados en orden creciente del número atómico

La línea escalonada divide a los metales de los no metales

	1A 1	2A 2	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8	9	10	1B 11	2B 12	3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117	118

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

Metales
Metaloides
No metales

▲ **FIGURA 2.15 Tabla periódica de los elementos.**

Las filas horizontales de la tabla periódica se conocen como **periodos**. El primer periodo solo tiene dos elementos: hidrógeno (H) y helio (He). El segundo y tercer periodos consisten en ocho elementos cada uno. El cuarto y quinto periodos contienen 18 elementos. El sexto periodo es de 32 elementos, pero para que estos ocupen una sola página, 14 de esos elementos (aquellos con números atómicos del 57 al 70) se presentan en la parte inferior de la tabla. El séptimo y último periodo está incompleto, pero también tiene 14 de sus miembros en la fila inferior de la tabla.

Las columnas (verticales) son **grupos**. La forma en que los grupos están clasificados es un tanto arbitraria. En general, se utilizan tres esquemas de clasificación, dos de los cuales se presentan en la figura 2.15. El conjunto superior de rótulos, con designaciones A y B, se utiliza mucho en Estados Unidos. En este esquema se emplean con frecuencia números romanos, en lugar de arábigos. Por ejemplo, el grupo 7A se rotula como VIIA. Los europeos utilizan una convención similar que numera las columnas de la 1A a la 8A y luego de la 1B a la 8B, por lo que asigna el rótulo 7B (o VIIB) al grupo encabezado por el flúor (F), en lugar de rotularlo como 7A. En un esfuerzo por eliminar esta confusión, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) propuso la convención de numerar los grupos del 1 al 18 sin designaciones A o B, como se muestra en la figura 2.15. Aquí se utilizará la convención tradicional estadounidense con números arábigos y las letras A y B.

Los elementos en un grupo con frecuencia presentan similitudes en sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, los "metales de acuñación", cobre (Cu), plata (Ag) y oro (Au), pertenecen al grupo 1B. Esos elementos son menos reactivos que la mayoría de los metales; por ello, se emplean a nivel mundial para elaborar monedas. Muchos otros grupos de la tabla periódica también tienen nombres, listados en la ▼ **TABLA 2.3**.

En los capítulos 6 y 7 veremos que los elementos de un grupo tienen propiedades similares porque poseen el mismo arreglo de electrones en la periferia de sus átomos. Sin embargo, no es necesario esperar hasta entonces para hacer buen uso de la tabla periódica; después de todo, ¡quienes desarrollaron la tabla eran químicos que nada sabían sobre los electrones! Se puede emplear la tabla, como ellos lo hicieron, para correlacionar los comportamientos de los elementos y para ayudarnos a recordar diversos hechos. El código de color de la figura 2.15 indica que, a excepción del hidrógeno, todos los elementos del lado izquierdo y de la parte media de la tabla son **elementos metálicos** o **metales**. Todos los elementos metálicos comparten propiedades características, como el brillo y la alta conductividad eléctrica y calorífica; y todos ellos, excepto el mercurio (Hg), son sólidos a temperatura ambiente. Los metales están separados de los **elementos no metálicos** o **no metales** por una línea escalonada que va del boro (B) al astato (At). (Observe que el hidrógeno, aunque se encuentra del lado izquierdo de la tabla, es un no metal). A temperatura ambiente algunos no metales son gaseosos, otros son sólidos y uno es líquido. Los no metales, por lo general, difieren de los metales en su apariencia (► **FIGURA 2.16**) y en otras propiedades físicas. Muchos de los elementos que se encuentran a lo largo de la línea que separa los metales de los no metales tienen propiedades intermedias entre las de los metales y las que caracterizan a los no metales. Esos elementos con frecuencia se conocen como **metaloides**.



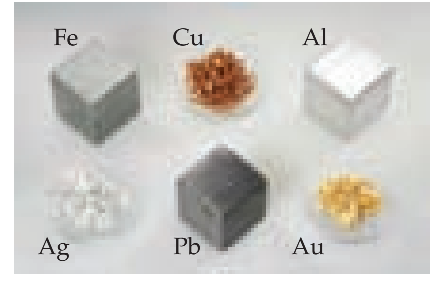
PIÉNSELO UN POCO

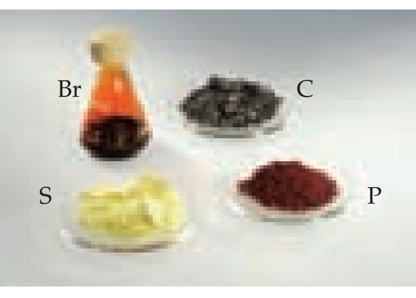
El cloro es un halógeno (tabla 2.3). Localice este elemento en la tabla periódica.

a) ¿Cuál es su símbolo?
b) ¿En qué periodo y en qué grupo está el elemento localizado?
c) ¿Cuál es su número atómico?
d) ¿Es metal o no metal?

TABLA 2.3 • Nombres de algunos grupos de la tabla periódica

Grupo	Nombre	Elementos
1A	Metales alcalinos	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
2A	Metales alcalinotérreos	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
6A	Calcógenos	O, S, Se, Te, Po
7A	Halógenos	F, Cl, Br, I, At
8A	Gases nobles (o gases raros)	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn





▲ **FIGURA 2.16 Ejemplos de metales (arriba) y no metales (abajo).**

UNA MIRADA DE CERCA

GLENN SEABORG Y EL SEABORGIO

Antes de 1940, la tabla periódica terminaba en el uranio, el elemento número 92. Desde entonces, ningún científico ha tenido un efecto tan importante sobre la tabla periódica como Glenn Seaborg (▶ **FIGURA 2.17**). En 1940 Seaborg, Edwin McMillan y sus colegas de la Universidad de California, Berkeley, lograron aislar plutonio (Pu) como un producto de la reacción entre uranio y neutrones. En el capítulo 21 se hablará sobre reacciones de este tipo, llamadas *reacciones nucleares*.

Entre 1944 y 1958, Seaborg y sus colaboradores también identificaron varios productos de reacciones nucleares como los elementos que tenían los números atómicos 95 a 102. Todos esos elementos son radiactivos y no se encuentran en la naturaleza; pueden sintetizarse solo mediante reacciones nucleares. Por sus esfuerzos en identificar los elementos posteriores al uranio (los elementos *transuránicos*), McMillan y Seaborg compartieron el Premio Nobel de Química en 1951.

De 1961 a 1971, Seaborg fungió como presidente de la Comisión de Energía Atómica de Estados Unidos (ahora el Departamento de Energía). En ese puesto contribuyó de forma importante para establecer tratados internacionales encaminados a limitar las pruebas de armas nucleares. Cuando volvió a Berkeley, formó parte del equipo que en 1974 identificó por primera vez el elemento número 106. En 1994, para honrar las muchas contribuciones de Seaborg al descubrimiento de nuevos elementos, la Sociedad Estadounidense de Química propuso que el elemento número 106 se llamara seaborgio (Sg). Después de varios años de controversia respecto de si era aceptable dar a un elemento el nombre de una persona viva, en 1997 la IUPAC adoptó en forma oficial el nombre de seaborgio. Seaborg se convirtió en la primera persona en dar en vida su nombre a un elemento.



◀ **FIGURA 2.17 Glenn Seaborg (1912–1999).** La fotografía muestra a Seaborg en Berkeley en 1941 midiendo la radiación producida por el plutonio.

EJERCICIO RELACIONADO: 2.95

EJERCICIO RESUELTO 2.5 **Uso de la tabla periódica**

¿Cuáles dos de los siguientes elementos esperaría que mostraran la mayor similitud en sus propiedades químicas y físicas? B, Ca, F, He, Mg, P.

SOLUCIÓN

Es más probable que los elementos que se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica presenten propiedades similares. Por lo tanto, cabe esperar que el Ca y el Mg sean los más parecidos porque se encuentran en el mismo grupo (2A, el de los metales alcalinotérreos).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Localice el Na (sodio) y el Br (bromo) en la tabla periódica. Escriba el número atómico de cada uno y clasifíquelos como metal, metaloide o no metal.

Respuesta: Na, número atómico 11, es un metal; Br, número atómico 35, es un no metal.

2.6 MOLÉCULAS Y COMPUESTOS MOLECULARES

Aun cuando el átomo es la muestra representativa más pequeña de un elemento, solo los elementos que son gases nobles se encuentran normalmente en la naturaleza como átomos aislados. La mayor parte de la materia está compuesta de moléculas o iones. Aquí se examinan las moléculas, y en la sección 2.7 nos ocuparemos de los iones.

Moléculas y fórmulas químicas

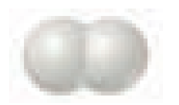
Diversos elementos se encuentran en la naturaleza en forma molecular: dos o más átomos del mismo tipo se unen entre sí. Por ejemplo, la mayor parte del oxígeno en el aire consiste en moléculas que contienen dos átomos de oxígeno. Como se vio en la sección 1.2, esta forma

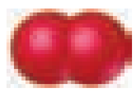
molecular de oxígeno se representa con la **fórmula química** O_2 (léase "O dos"). El subíndice indica que dos átomos de oxígeno están presentes en cada molécula. Una molécula formada por dos átomos se conoce como **molécula diatómica**.

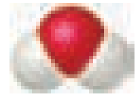
El oxígeno también existe en otra forma molecular conocida como *ozono*. Las moléculas de ozono consisten en tres átomos de oxígeno, por lo que conducen a la fórmula química O_3. Aunque el oxígeno "normal" (O_2) y el ozono (O_3) están compuestos solo por átomos de oxígeno, tienen propiedades químicas y físicas muy diferentes. Por ejemplo, el O_2 es esencial para la vida, pero el O_3 es tóxico; el O_2 carece de olor, mientras que el O_3 expide un olor acre e intenso.

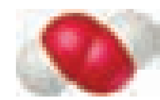
Los elementos que normalmente existen como moléculas diatómicas son el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y los halógenos (H_2, O_2, N_2, F_2, Cl_2, Br_2 e I_2). Excepto por el hidrógeno, esos elementos diatómicos están aglutinados en el lado derecho de la tabla periódica.

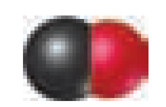
Los compuestos formados por moléculas que contienen más de un tipo de átomos se conocen como **compuestos moleculares**. Por ejemplo, una molécula del compuesto metano consiste en un átomo de carbono y cuatro átomos de hidrógeno, y por lo tanto se representa con la fórmula química CH_4. La falta de un subíndice en el C indica que hay un átomo de C por molécula de metano. En la ► **FIGURA 2.18** se muestran varias moléculas comunes de estos dos elementos. Observe cómo la composición de cada sustancia está dada por su fórmula química. También observe que esas sustancias están formadas solo por elementos no metálicos. *La mayoría de las sustancias moleculares aquí consideradas solo contienen no metales.*

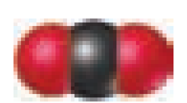

Hidrógeno, H_2


Oxígeno, O_2

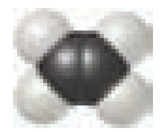

Agua, H_2O


Peróxido de hidrógeno, H_2O_2


Monóxido de carbono, CO


Dióxido de carbono, CO_2


Metano, CH_4


Etileno, C_2H_4

▲ **FIGURA 2.18 Modelos moleculares.** Observe cómo las fórmulas químicas de estas moléculas simples corresponden a sus composiciones.

Fórmulas moleculares y empíricas

Las fórmulas químicas que indican los números y tipos de átomos reales en una molécula se conocen como **fórmulas moleculares**. (Las fórmulas de la figura 2.18 son fórmulas moleculares). Las fórmulas químicas que solo proporcionan el número relativo de cada tipo de átomos en una molécula se conocen como **fórmulas empíricas**. Los subíndices en una fórmula empírica siempre son las razones más pequeñas posibles de números enteros. Por ejemplo, la fórmula molecular del peróxido de hidrógeno es H_2O_2, mientras que su fórmula empírica es HO. La fórmula molecular del etileno es C_2H_4, y su fórmula empírica es CH_2. Para muchas sustancias, las fórmulas molecular y empírica son idénticas, como en el caso del agua, H_2O.

Siempre que se conoce la fórmula molecular de un compuesto, es posible determinar su fórmula empírica. Sin embargo, lo contrario no se cumple. Si se conoce la fórmula empírica de una sustancia, no es posible determinar su fórmula molecular, a menos que exista más información. Entonces, ¿por qué los químicos se ocupan de las fórmulas empíricas? Como se verá en el capítulo 3, ciertos métodos comunes para analizar sustancias solo conducen a la fórmula empírica. Una vez que esta se conoce, experimentos adicionales pueden dar la información necesaria para convertir la fórmula empírica en la fórmula molecular. Además, hay sustancias que no existen como moléculas aisladas. Para tales sustancias, se debe confiar en las fórmulas empíricas.

EJERCICIO RESUELTO 2.6 Relación entre las fórmulas empírica y molecular

Escriba las fórmulas empíricas para ***a***) la glucosa, una sustancia también conocida como azúcar en la sangre o dextrosa, cuya fórmula molecular es $C_6H_{12}O_6$; ***b***) el óxido nitroso, una sustancia utilizada como anestésico y comúnmente llamada gas hilarante, cuya fórmula molecular es N_2O.

SOLUCIÓN

a) Los subíndices de una fórmula empírica son las razones más pequeñas de números enteros. Las razones más pequeñas se obtienen dividiendo cada subíndice entre el factor común más grande, en este caso 6. La fórmula empírica resultante para la glucosa es CH_2O.

b) Puesto que los subíndices en el N_2O ya tienen los números enteros más pequeños, la fórmula empírica para el óxido nitroso es la misma que su fórmula molecular, N_2O.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Dé la fórmula empírica para el *diborano*, cuya fórmula molecular es B_2H_6.

Respuesta: BH_3

IMAGINE

¿Qué ventaja tiene un modelo de esferas y barras frente al modelo compacto?

CH_4

Fórmula molecular

```
     H
     |
 H — C — H
     |
     H
```

Fórmula estructural

La cuña trazada con línea punteada indica un enlace detrás de la página

La línea sólida es un enlace en el plano de la página

```
      H
      |
      C
   H'''▼ \
      H   H
```

La cuña es un enlace saliendo de la página

Dibujo en perspectiva



Modelo de esferas y barras



Modelo compacto

▲ **FIGURA 2.19 Diferentes representaciones de la molécula de metano (CH_4).** Las fórmulas estructurales, los dibujos en perspectiva, los modelos de esferas y barras y los modelos compactos corresponden a la fórmula molecular, y cada uno ayuda a visualizar las formas en que los átomos se unen entre sí.

Representación de moléculas

La fórmula molecular de una sustancia resume su composición, pero no muestra cómo se unen los átomos en la molécula. Una **fórmula estructural** indica qué átomos están unidos a otros, como en los siguientes ejemplos:

```
                                  H                 H
     O                           /                  |
    / \              O — O                   H — C — H
   H   H            /                               |
                   H                                H
   Agua        Peróxido de hidrógeno             Metano
```

Los átomos están representados por sus símbolos químicos, y las líneas sirven para representar los enlaces que mantienen unidos a los átomos.

Por lo general, una fórmula estructural no describe la geometría real de la molécula, es decir, los ángulos de unión reales de los átomos. Sin embargo, es posible escribir una fórmula estructural como *un dibujo en perspectiva* (◄ **FIGURA 2.19**), para dar una idea de la forma tridimensional.

Los científicos también utilizan diversos modelos para facilitar la visualización de las moléculas. Los *modelos de esferas y barras* muestran a los átomos como esferas y a los enlaces como barras. Este tipo de modelo tiene la ventaja de representar con exactitud los ángulos de enlace con que los átomos se unen entre sí en la molécula (figura 2.19). Algunas veces los símbolos químicos de los elementos se superponen en las esferas, pero con frecuencia los átomos se identifican simplemente por el color.

Un *modelo compacto* describe cómo se vería la molécula si se amplificara el tamaño de sus átomos (figura 2.19). Esos modelos muestran los tamaños relativos de los átomos, pero los ángulos entre los átomos, que contribuyen a definir su geometría molecular, con frecuencia son más difíciles de apreciar que en los modelos de esferas y barras. Como en los modelos de esferas y barras, las identidades de los átomos se indican mediante el color, pero también pueden rotularse con el símbolo del elemento.



PIÉNSELO UN POCO

La fórmula estructural para el etano es:

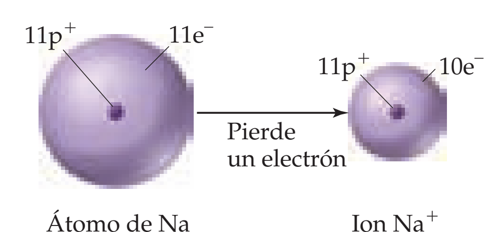
```
     H   H
     |   |
 H — C — C — H
     |   |
     H   H
```

a) ¿Cuál es la fórmula molecular del etano?
b) ¿Cuál es su fórmula empírica?
c) ¿Qué tipo de modelo molecular mostraría con más claridad los ángulos entre los átomos?

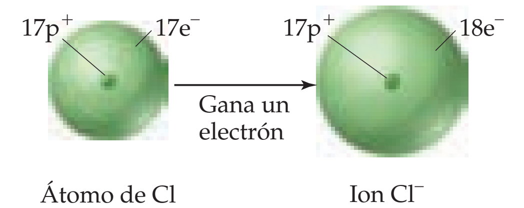
2.7 IONES Y COMPUESTOS IÓNICOS

Un proceso químico no produce cambios en el núcleo de un átomo, pero algunos átomos pueden ganar o perder electrones con facilidad. Si a un átomo neutro se le eliminan o se le añaden electrones, se forma una partícula cargada conocida como **ion**. Un ion con carga positiva se conoce como **catión**; y a un ion con carga negativa se le llama **anión**.

Para ver cómo se forman los iones, considere el átomo de sodio, el cual tiene 11 protones y 11 electrones. Este átomo fácilmente pierde un electrón. El catión resultante tiene 11 protones y 10 electrones, lo que significa que tiene una carga neta de 1+.



La carga neta de un ion se representa con un superíndice. Por ejemplo, los superíndices +, 2+ y 3+ significan una carga neta resultante de la *pérdida* de uno, dos y tres electrones, respectivamente. Los superíndices −, 2− y 3− representan cargas netas resultantes de la *ganancia* de uno, dos y tres electrones, respectivamente. Por ejemplo, el cloro, con 17 protones y 17 electrones, puede ganar un electrón en reacciones químicas para producir el ion Cl^-:



En general, los átomos de los metales tienden a perder electrones para formar cationes, mientras que los átomos de los no metales tienden a ganar electrones para formar aniones. Así, los compuestos iónicos tienden a estar compuestos de metales enlazados con no metales, como en el NaCl.

EJERCICIO RESUELTO 2.7 **Escritura de símbolos químicos de iones**

Escriba el símbolo químico, incluido el superíndice que indica el número de masa, para ***a***) el ion con 22 protones, 26 neutrones y 19 electrones; ***b***) el ion del azufre que tiene 16 neutrones y 18 electrones.

SOLUCIÓN

a) El número de protones es el número atómico del elemento. La tabla periódica o la lista de elementos indica que el elemento con número atómico 22 es el titanio (Ti). El número de masa (protones más neutrones) de este isótopo del titanio es 22 + 26 = 48. Como el ion tiene tres protones más que electrones, entonces tiene una carga neta de 3+: $^{48}Ti^{3+}$.

b) La tabla periódica nos indica que el azufre (S) tiene un número atómico de 16. Así, cada átomo o ion de azufre contiene 16 protones. Sabemos que el ion también tiene 16 neutrones, lo que significa que el número de masa es 16 + 16 = 32. Como el ion tiene 16 protones y 18 electrones, su carga neta es 2^- y el símbolo para el ion es $^{32}S^{2-}$.

En general, el enfoque aquí será sobre las cargas netas de los iones e ignorando sus números de masa, a menos que las circunstancias ameriten la especificación de cierto isótopo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos protones, neutrones y electrones tiene el ion $^{79}Se^{2-}$?

Respuesta: 34 protones, 45 neutrones y 36 electrones

Además de los iones sencillos como el Na^+ y el Cl^-, existen **iones poliatómicos**, como el NH_4^+ (ion amonio) y el SO_4^{2-} (ion sulfato). Estos últimos iones consisten en átomos unidos como en una molécula, pero tienen una carga neta positiva o negativa. Estudiaremos los iones poliatómicos en la sección 2.8.

Es importante tomar conciencia de que las propiedades químicas de los iones son muy diferentes de las propiedades químicas de los átomos de los que se derivan dichos iones. Aunque un átomo determinado y su ion pueden ser esencialmente iguales (más o menos unos cuantos electrones), el comportamiento del ion es muy distinto del de su átomo asociado.

Predicción de cargas iónicas

Muchos átomos ganan o pierden electrones, pero finalizan con el mismo número de electrones que el gas noble más cercano a ellos en la tabla periódica. Los miembros de la familia de los gases nobles son muy poco reactivos químicamente y forman solo unos cuantos compuestos. Se podría deducir que esto se debe a que sus arreglos electrónicos son muy estables. Elementos cercanos pueden alcanzar estos mismos arreglos estables perdiendo o ganando electrones. Por ejemplo, la pérdida de un electrón de un átomo de sodio deja a este con el mismo número de electrones que el átomo de neón (10). De manera similar, cuando el cloro gana un electrón, termina con 18, el mismo número de electrones que el argón. En el capítulo 8, cuando analicemos los enlaces químicos, se utilizará esta sencilla observación para explicar la formación de iones.

EJERCICIO RESUELTO 2.8 Predicción de la carga iónica

Prediga la carga esperada para el ion más estable del bario y para el ion más estable del oxígeno.

SOLUCIÓN

Se supondrá que esos elementos forman iones que tienen el mismo número de electrones que el átomo del gas noble más cercano a ellos. En la tabla periódica se observa que el bario tiene número atómico 56. El gas noble más cercano es el xenón, de número atómico 54. El bario puede alcanzar un arreglo estable de 54 electrones si pierde dos de estos para formar el catión Ba^{2+}.

El oxígeno tiene número atómico 8. El gas noble más cercano es el neón, de número atómico 10. El oxígeno puede lograr este arreglo electrónico estable si gana dos electrones, formándose el anión O^{2-}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga la carga esperada para el ion más estable del ***a***) aluminio y ***b***) flúor.

Respuesta: ***a***) 3+, ***b***) 1−

La tabla periódica es muy útil para recordar las cargas iónicas, en especial las de aquellos elementos ubicados en los lados izquierdo y derecho de la tabla. Como muestra la ▼ **FIGURA 2.20**, las cargas de esos iones se relacionan de manera sencilla con sus posiciones en la tabla: los elementos del grupo 1A (metales alcalinos) forman iones 1+, los elementos del grupo 2A (metales alcalinotérreos) forman iones 2+, los elementos del grupo 7A (halógenos) forman iones 1−, y los elementos del grupo 6A forman iones 2−. (Muchos de los otros grupos no se apegan a estas sencillas reglas).

Compuestos iónicos

Una buena proporción de la actividad química implica la transferencia de electrones de una sustancia a otra. La ► **FIGURA 2.21** indica que cuando el sodio elemental reacciona con cloro elemental, un electrón se transfiere de un átomo de sodio hacia un átomo de cloro, para formar un ion Na^+ y un ion Cl^-. Puesto que objetos de carga opuesta se atraen, los iones Na^+ y Cl^- se unen para formar el compuesto cloruro de sodio (NaCl). El cloruro de sodio, más conocido como sal de mesa, es un ejemplo de un **compuesto iónico**, es decir, un compuesto formado por cationes y aniones.

Con frecuencia, a partir de su composición, es posible decir si un compuesto es iónico (que consiste en iones) o molecular (que consiste en moléculas). En general, los cationes son iones metálicos y los aniones son iones no metálicos. En consecuencia, *los compuestos iónicos generalmente son combinaciones de metales y de no metales*, como en el NaCl. En contraste, *los compuestos moleculares, en general, solo están formados por no metales*, como en el caso del H_2O.

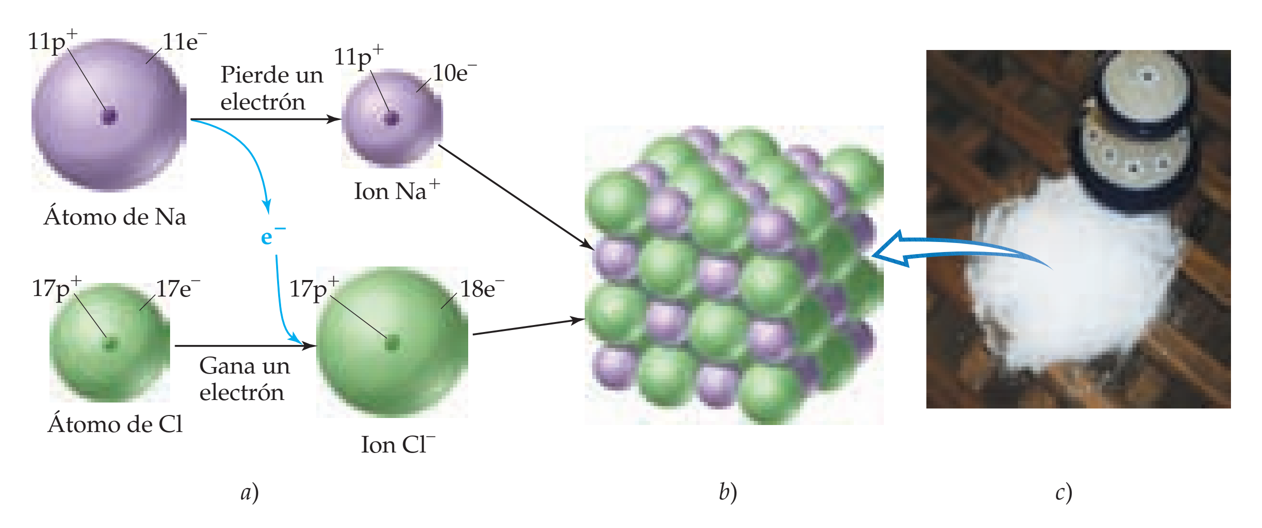


IMAGINE

Los iones más comunes de la plata, el zinc y el escandio son Ag^+, Zn^{2+} y Sc^{3+}. En esta tabla localice los cuadros donde colocaría estos iones. ¿Cuáles de esos iones tienen el mismo número de electrones que un gas noble?

1A	2A	Metales de transición	3A	4A	5A	6A	7A	8A GASES NOBLES
H^+							H^-	
Li^+					N^{3-}	O^{2-}	F^-	
Na^+	Mg^{2+}		Al^{3+}			S^{2-}	Cl^-	
K^+	Ca^{2+}					Se^{2-}	Br^-	
Rb^+	Sr^{2+}					Te^{2-}	I^-	
Cs^+	Ba^{2+}							

► **FIGURA 2.20 Cargas predecibles de algunos iones comunes.** Observe que la línea escalonada roja que divide a los metales de los no metales también separa a los cationes de los aniones. El hidrógeno forma iones 1+ y 1−.



▲ **FIGURA 2.21** **Formación de un compuesto iónico.** *a*) La transferencia de un electrón de un átomo de Na a un átomo de Cl conduce a la formación de un ion Na^+ y de un ion Cl^-. *b*) Arreglo de esos iones en el cloruro de sodio sólido, NaCl. *c*) Una muestra de cristales de cloruro de sodio.

EJERCICIO RESUELTO 2.9 **Identificación de compuestos iónicos y moleculares**

¿Cuáles de los siguientes compuestos esperaría que fueran iónicos? N_2O, Na_2O, $CaCl_2$, SF_4.

SOLUCIÓN

Se predice que el Na_2O y el $CaCl_2$ son compuestos iónicos porque están formados por un metal combinado con un no metal. Se predice (correctamente) que el N_2O y el SF_4 son compuestos moleculares porque están formados completamente por no metales.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

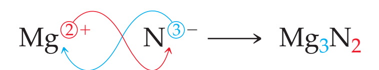
¿Cuáles de los siguientes compuestos son moleculares? CBr_4, FeS, P_4O_6, PbF_2.

Respuesta: CBr_4 y P_4O_6

Los iones en los compuestos iónicos se acomodan en estructuras tridimensionales, como muestra la figura 2.21*b*) para el NaCl. Puesto que no existe una "molécula" discreta de NaCl, solo se puede escribir una fórmula empírica para esta sustancia. Esto es cierto para la mayoría de los otros compuestos iónicos.

Es posible escribir la fórmula empírica para un compuesto iónico si se conocen las cargas de los iones. Esto es verdad porque los compuestos químicos siempre son eléctricamente neutros. En consecuencia, los iones en un compuesto iónico siempre ocurren en una razón tal que la carga positiva total sea igual a la carga negativa total. Así, existe un Na^+ por un Cl^- (dando NaCl), un Ba^{2+} por dos Cl^- (dando $BaCl_2$), y así sucesivamente.

Conforme se consideran estos y otros ejemplos, se verá que si el catión y el anión tienen cargas iguales, entonces es 1 el subíndice en cada ion. Si las cargas no son iguales, la carga en un ion (sin su signo) será el subíndice en el otro ion. Por ejemplo, el compuesto iónico formado con Mg (que forma iones Mg^{2+}) y N (que forma iones N^{3-}) es Mg_3N_2:



PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué Ca_2O_2 no es la fórmula para el compuesto formado por Ca^{2+} y O^{2-}?

LA QUÍMICA Y LA VIDA

ELEMENTOS NECESARIOS PARA LOS ORGANISMOS VIVOS

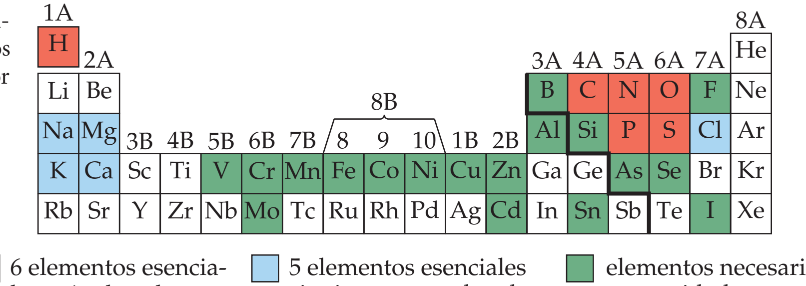
Las regiones coloreadas de la ▶ **FIGURA 2.22** muestran los elementos que son esenciales para la vida. Más del 97% de la masa de la mayoría de los organismos comprende solo seis elementos: oxígeno, carbono, hidrógeno, nitrógeno, fósforo y azufre. El agua es el compuesto más común en los organismos vivos, y constituye al menos el 70% de la masa de la mayoría de las células. En los componentes sólidos de las células, el carbono es el elemento que más prevalece en la masa. Los átomos de carbono se encuentran en una inmensa variedad de moléculas orgánicas, unidos a otros átomos de carbono o a átomos de otros elementos. Por ejemplo, todas las proteínas contienen el grupo:

```
        O
        ‖
  —N—C—
    |
    R
```

que se presenta repetidamente en las moléculas. (R puede ser un átomo de H o un grupo formado por una combinación de átomos, tal como CH_3).

Además, se han encontrado 23 elementos más en diversos organismos vivos. Cinco son iones necesarios para todos los organismos: Ca^{2+}, Cl^-, Mg^{2+}, K^+ y Na^+. Por ejemplo, los iones calcio son necesarios para la formación de huesos y para la transmisión de señales del sistema nervioso. Muchos otros elementos se necesitan solo en cantidades muy pequeñas, y en consecuencia se conocen como elementos *traza*. Por ejemplo, se necesitan cantidades traza de cobre en la dieta humana para ayudar en la síntesis de hemoglobina.

EJERCICIO RELACIONADO: 2.96



6 elementos esenciales más abundantes

5 elementos esenciales siguientes en orden de abundancia

elementos necesarios en cantidades traza

▲ **FIGURA 2.22 Elementos esenciales para la vida.**

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

RECONOCIMIENTO DE PATRONES

Alguien dijo alguna vez que beber de la fuente del conocimiento en un curso de química es como beber de una toma de agua para combatir incendios. Desde luego, en ocasiones el ritmo parece vertiginoso. Sin embargo, uno podría "ahogarse" en los hechos al no reconocer los patrones generales. Lo valioso de reconocer patrones y de aprender reglas y generalizaciones es que ello evita tener que aprender (o intentar memorizar) muchos hechos individuales. Los patrones, las reglas y las generalizaciones vinculan las ideas principales, para así no perderse en los detalles.

Muchos estudiantes batallan con química porque no ven cómo se relacionan entre sí los diferentes temas; por eso, consideran cada idea y cada problema como si fueran únicos, en lugar de concebirlos como un ejemplo o una aplicación de una regla general, un procedimiento o una relación. Es posible evitar este error si se recuerda lo siguiente.

Observe la estructura del tema que estudia. Preste atención a las tendencias y reglas que se dan para resumir una gran cantidad de información. Por ejemplo, observe cómo la estructura atómica ayuda a entender la existencia de los isótopos (como se muestra en la tabla 2.2) y cómo la tabla periódica auxilia a recordar las cargas iónicas (como se muestra en la figura 2.20).

Tal vez se sorprenda al observar patrones que aún no se le han mencionado explícitamente. Por ejemplo, quizás haya notado ciertas tendencias en las fórmulas químicas. Si la tabla periódica se recorre a partir del elemento 11 (Na), se encuentra que los elementos forman compuestos con el F para dar las siguientes composiciones: NaF, MgF_2 y AlF_3. ¿Continúa esta tendencia? ¿Existen SiF_4, PF_5 y SF_6? En realidad, sí existen. Si ha percibido tendencias como estas a partir de los fragmentos de información que ha visto hasta ahora, entonces usted está en ventaja y preparado para algunos temas que se estudiarán en capítulos posteriores.

EJERCICIO RESUELTO 2.10 Empleo de la carga iónica para escribir fórmulas empíricas de compuestos iónicos

¿Cuáles son las fórmulas empíricas de los compuestos formados por ***a***) iones Al^{3+} y Cl^-, ***b***) iones Al^{3+} y O^{2-}, ***c***) iones Mg^{2+} y NO_3^-?

SOLUCIÓN

a) Se necesitan tres iones Cl^- para equilibrar la carga de un ion Al^{3+}, de manera que la fórmula es $AlCl_3$.

b) Se requieren dos iones Al^{3+} para equilibrar la carga de tres iones O^{2-}. Es decir, la carga total positiva es 6+, y la carga total negativa es 6−. La fórmula es Al_2O_3.

c) Se necesitan dos iones NO_3− para equilibrar la carga de un Mg^{2+} y obtener $Mg(NO_3)_2$. Observe que la fórmula del ion poliatómico NO_3^- debe encerrarse entre paréntesis para aclarar que el subíndice 2 se aplica a todos los átomos de ese ion.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula empírica para el compuesto formado por ***a***) Na^+ y PO_4^{3-}, ***b***) Zn^{2+} y SO_4^{2-}, ***c***) Fe^{3+} y CO_3^{2-}.

Respuestas: ***a***) Na_3PO_4, ***b***) $ZnSO_4$, ***c***) $Fe_2(CO_3)_3$

2.8 NOMENCLATURA DE COMPUESTOS INORGÁNICOS

Los nombres y las fórmulas químicas de compuestos son parte del vocabulario esencial de la química. El sistema utilizado para nombrar sustancias se conoce como **nomenclatura química**, un término que se deriva de las palabras latinas *nomen* (nombre) y *calare* (llamar).

Existen más de 50 millones de sustancias químicas conocidas. Nombrarlas todas sería una tarea extremadamente complicada si cada una tuviera un nombre especial independiente de las demás. Muchas sustancias importantes que se conocen desde hace mucho tiempo, como el agua (H_2O) y el amoniaco (NH_3), tienen nombres tradicionales (llamados *nombres comunes*). Sin embargo, para la mayoría de las sustancias, es posible apoyarse en un conjunto sistemático de reglas que implican un nombre único e informativo para cada sustancia, un nombre basado en su composición.

Las reglas de la nomenclatura química se basan en la clasificación de las sustancias en categorías. La división principal es entre los compuestos orgánicos y los inorgánicos. Los *compuestos orgánicos* contienen carbono e hidrógeno, a menudo en combinación con oxígeno, nitrógeno u otros elementos. Todos los demás son *compuestos inorgánicos*. Los primeros químicos asociaron los compuestos orgánicos con plantas y animales, y los compuestos inorgánicos con la parte no viva de nuestro mundo. Aunque esta distinción ya no es pertinente, la clasificación entre compuestos orgánicos e inorgánicos sigue siendo útil. En esta sección se consideran las reglas básicas para nombrar tres categorías de compuestos inorgánicos: compuestos iónicos, compuestos moleculares y ácidos.

Nombres y fórmulas de compuestos iónicos

Recuerde que en la sección 2.7 vimos que los compuestos iónicos generalmente consisten en iones metálicos combinados con iones no metálicos. Los metales forman los cationes, y los no metales forman los aniones.

1. Cationes

a) *Los cationes que se forman a partir de átomos metálicos tienen el mismo nombre que el metal:*

Na^+	ion sodio	Zn^{2+}	ion zinc	Al^{3+}	ion aluminio

b) *Si un metal puede formar cationes con diferentes cargas, entonces la carga positiva se indica con un número romano entre paréntesis después del nombre del metal:*

Fe^{2+}	ion hierro(II)	Cu^+	ion cobre(I)
Fe^{3+}	ion hierro(III)	Cu^{2+}	ion cobre(II)

Los iones del mismo elemento que tienen cargas distintas presentan propiedades diferentes, así como colores diferentes (▶ **FIGURA 2.23**).

La mayoría de los metales que forman cationes con cargas diferentes son *metales de transición*, los elementos que están en la parte media de la tabla periódica, del grupo 3B al 2B. Los metales que solo forman un catión (solo una carga posible) son los del grupo 1A y los del grupo 2A, así como el Al^{3+} (grupo 3A) y dos iones de metales de transición: Ag^+ (grupo 1B) y Zn^{2+} (grupo 2B). Las cargas no se expresan explícitamente cuando se nombra a esos iones. Sin embargo, si no está seguro de que un metal forma más de un catión, utilice un número romano para indicar la carga. Nunca es incorrecto hacerlo, aunque a veces puede ser innecesario.



▲ **FIGURA 2.23 Diferentes iones del mismo elemento tienen distintas propiedades.** Las dos sustancias que se muestran son compuestos de hierro. La sustancia de la izquierda es Fe_3O_4, que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+}. La sustancia de la derecha es Fe_2O_3, que contiene iones Fe^{3+}.

Un método antiguo que aún se utiliza mucho para distinguir entre dos iones de un metal con cargas diferentes es aplicar las terminaciones *-oso* o *-ico* y agregarlas a la raíz del nombre del elemento en latín:

Fe^{2+}	ion ferroso	Cu^{+}	ion cuproso
Fe^{3+}	ion férrico	Cu^{2+}	ion cúprico

Aunque aquí se utilizarán solo de vez en cuando estos nombres antiguos, tal vez los encuentre en cualquier otra parte.

c) *Los cationes que se forman a partir de átomos no metálicos tienen nombres que terminan en* -io:

NH_4^{+}	ion amonio	H_3O^{+}	ion hidronio

Estos dos iones son los únicos de este tipo que con frecuencia se encontrarán en el presente libro.

Los nombres y las fórmulas de algunos cationes comunes se presentan en la ▼ TABLA 2.4 y también están incluidos en la tercera de forros del libro. Los iones que se presentan del lado izquierdo de la tabla 2.4 son los iones monoatómicos que solo tienen una carga posible. Los que se presentan del lado derecho son cationes poliatómicos o cationes con cargas variables. El ion Hg_2^{2+} es inusual, porque aunque es un ion metálico, no es monoatómico. Se conoce como ion mercurio(I) porque puede concebirse como dos iones Hg^{+} unidos. Los cationes que encontrará con mayor frecuencia se presentan en negritas. Primero deberá aprenderse esos cationes.



PIÉNSELO UN POCO

a) ¿Por qué el CrO se nombra utilizando un número romano, óxido de cromo(II), mientras que el CaO se nombra sin un número romano, óxido de calcio?

b) ¿Qué expresa La terminación *-io* en el nombre ion amonio respecto de la composición del ion?

TABLA 2.4 • Cationes comunes*

Carga	Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
1+	$\mathbf{H^{+}}$	**ion hidrógeno**	$\mathbf{NH_4^{+}}$	**ion amonio**
	Li^{+}	ion litio	Cu^{+}	cobre(I) o ion cuproso
	$\mathbf{Na^{+}}$	**ion sodio**		
	$\mathbf{K^{+}}$	**ion potasio**		
	Cs^{+}	ion cesio		
	$\mathbf{Ag^{+}}$	**ion plata**		
2+	$\mathbf{Mg^{2+}}$	**ion magnesio**	Co^{2+}	cobalto(II) o ion cobaltoso
	$\mathbf{Ca^{2+}}$	**ion calcio**	$\mathbf{Cu^{2+}}$	**cobre(II)** o ion cúprico
	Sr^{2+}	ion estroncio	$\mathbf{Fe^{2+}}$	**hierro(II)** o ion ferroso
	Ba^{2+}	ion bario	Mn^{2+}	manganeso(II) o ion manganoso
	$\mathbf{Zn^{2+}}$	**ion zinc**	Hg_2^{2+}	mercurio(I) o ion mercuroso
	Cd^{2+}	ion cadmio	$\mathbf{Hg^{2+}}$	**mercurio(II)** o ion mercúrico
			Ni^{2+}	níquel(II) o ion niqueloso
			$\mathbf{Pb^{2+}}$	**plomo(II)** o ion plumboso
			Sn^{2+}	estaño(II) o ion estañoso
3+	$\mathbf{Al^{3+}}$	**ion aluminio**	Cr^{3+}	cromo(III) o ion crómico
			$\mathbf{Fe^{3+}}$	**hierro(III)** o ion férrico

*En este curso los iones más comunes se presentan en negritas. Primero apréndalos.

2. Aniones

a) *Los nombres de aniones monoatómicos se forman reemplazando la terminación del nombre del elemento por* -uro *o* -ido:

H^-	ion hidruro	O^{2-}	ion óxido	N^{3-}	ion nitruro

Unos pocos aniones poliatómicos también tienen nombres con terminación, *-ido*:

OH^-	ion hidróxido	CN^-	ion cianuro	O_2^{2-}	ion peróxido

b) *Los aniones poliatómicos que contienen oxígeno tienen nombres que terminan en* -ato *o* -ito y se llaman **oxianiones**. La terminación *-ato* se utiliza para los oxianiones más comunes o representativos de un elemento, y la terminación; *-ito* se emplea para un oxianión que tiene la misma carga pero un átomo menos de O:

NO_3^-	ion nitrato	SO_4^{2-}	ion sulfato
NO_2^-	ion nitrito	SO_3^{2-}	ion sulfito

Los prefijos se utilizan cuando la serie de oxianiones de un elemento llega a cuatro miembros, como sucede con los halógenos. El prefijo *per-* indica un átomo de O adicional que el oxianión que termina en *-ato*; el prefijo *hipo-* indica un átomo menos de O que el oxianión que termina en *-ito*:

ClO_4^-	ion perclorato (un átomo más de O que el clorato)
ClO_3^-	**ion clorato**
ClO_2^-	ion clorito (un átomo menos de O que el clorato)
ClO^-	ion hipoclorito (un átomo menos de O que el clorito)

Esas reglas se resumen en la ▼ **FIGURA 2.24**.



PIÉNSELO UN POCO

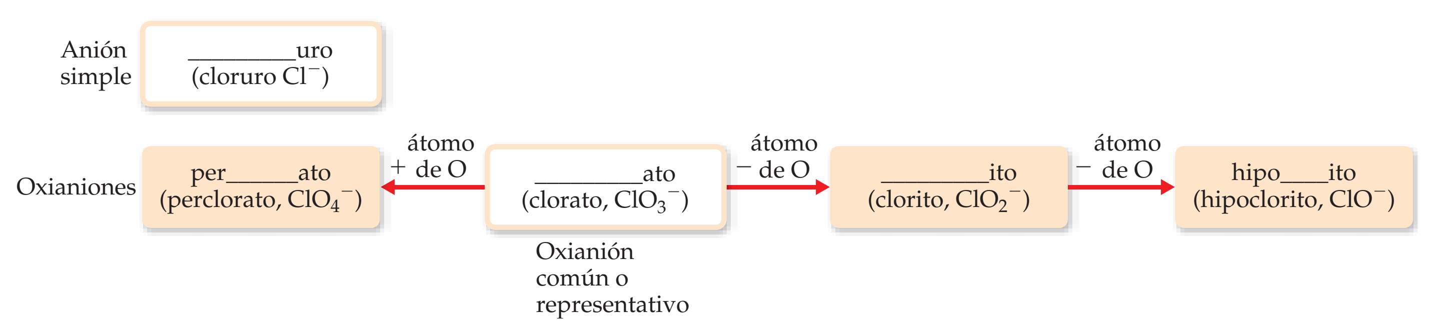
¿Qué información se obtiene de las terminaciones *-uro*, *-ato* e *-ito* en el nombre de un anión?

La ▶ **FIGURA 2.25** puede ayudarle a recordar la carga y el número de átomos de oxígeno en los diversos oxianiones. Observe que el C y el N, ambos elementos del periodo 2, se unen con tres átomos de O cada uno, mientras que los elementos del periodo 3, como P, S y Cl, se unen con cuatro átomos de O cada uno. Empezando en la parte inferior derecha de la figura 2.25, se observa que la carga iónica se incrementa de derecha a izquierda, de 1− para el ClO_4^- a 3− para el PO_4^{3-}. En el segundo periodo las cargas también se incrementan de derecha a izquierda, de 1− para el NO_3^- a 2− para el CO_3^{2-}. Además, a pesar de que cada uno de los aniones en la figura 2.25 termina en *-ato*, el ion ClO_4^- también tiene un prefijo *per-*.

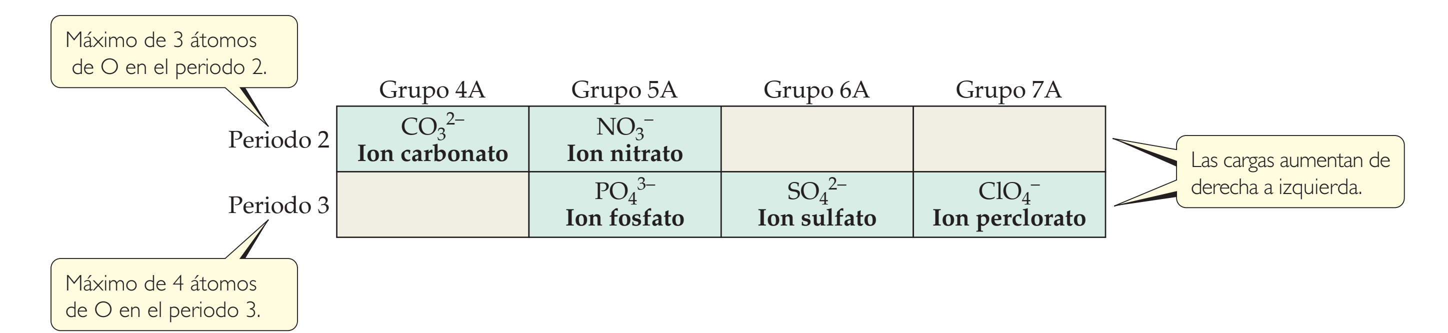


IMAGINE

Nombre el anión que se obtiene al eliminar un átomo de oxígeno del ion perbromato BrO_4^-.



▲ **FIGURA 2.24 Procedimiento para nombrar aniones.** La primera parte del nombre del elemento, como “clor” para el cloro, va en el espacio.



▲ **FIGURA 2.25 Oxianiones comunes.** La composición y las cargas de oxianiones comunes están relacionadas con su posición en la tabla periódica.

PIÉNSELO UN POCO

Prediga las fórmulas para el ion borato y el ion silicato, suponiendo que contienen un solo átomo de B y de Si, respectivamente, y siga las tendencias que se muestran en la figura 2.25.

EJERCICIO RESUELTO 2.11 Determinación de la fórmula de un oxianión a partir de su nombre

De acuerdo con la fórmula del ion sulfato, prediga la fórmula para ***a***) el ion selenato y ***b***) el ion selenito. (El azufre y el selenio están en el grupo 6A y forman oxianiones análogos).

SOLUCIÓN

a) El ion sulfato es SO_4^{2-}. Por lo tanto, el ion selenato análogo es SeO_4^{2-}.
b) La terminación *-ito* indica un oxianión con la misma carga pero con un átomo de O menos que el oxianión correspondiente que termina en *-ato*. Entonces, la fórmula para el ion selenito es SeO_3^{2-}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La fórmula para el ion bromato es análoga a la del ion clorato. Escriba la fórmula para los iones hipobromito y bromito.
Respuestas: BrO^- y BrO_2^-

c) *Los aniones que se obtienen añadiendo* H^+ *a un oxianión se nombran agregando la palabra* hidrógeno *o* dihidrógeno, *según corresponda*:

CO_3^{2-}	ion carbonato	PO_4^{3-}	ion fosfato
HCO_3^-	ion hidrógeno carbonato	$H_2PO_4^-$	ion dihidrógeno fosfato

Observe que cada H^+ adicionado reduce en 1 la carga negativa del anión original. Un método antiguo para nombrar algunos de ellos utiliza el prefijo *bi-*. Así, el ion HCO_3^- se conoce comúnmente como el ion bicarbonato, y el HSO_4^- algunas veces se llama ion bisulfato.

Los nombres y las fórmulas de aniones comunes se listan en la ▶ **TABLA 2.5** y en la tercera de forros de este libro. Los aniones cuyos nombres finalizan en *-uro* están listados en la parte izquierda de la tabla 2.5, y aquellos cuyos nombres terminan en *-ato* están escritos en la parte derecha. Los iones más comunes se muestran en negritas. Primero deberá aprender los nombres y las fórmulas de esos aniones. Las fórmulas de los iones cuyos nombres terminan en *-ito* pueden derivarse de los que terminan en *-ato* eliminando un átomo de O. Observe la posición de los iones monoatómicos en la tabla periódica. Los del grupo 7A siempre tienen una carga de 1− (F^-, Cl^-, Br^- e I^-), y los del grupo 6A tienen una carga de 2− (O^{2-} y S^{2-}).

3. Compuestos iónicos

Los nombres de compuestos químicos se forman con el nombre del catión seguido del nombre del anión:

$CaCl_2$	cloruro de calcio
$Al(NO_3)_3$	nitrato de aluminio
$Cu(ClO_4)_2$	perclorato de cobre(II) (o perclorato cúprico)

En las fórmulas químicas para el nitrato de aluminio y el perclorato de cobre(II), se emplean paréntesis seguidos por el subíndice adecuado porque los compuestos contienen dos o más iones poliatómicos.

EJERCICIO RESUELTO 2.12 Determinación de los nombres de compuestos iónicos a partir de sus fórmulas

Escriba el nombre de los compuestos iónicos: ***a***) K_2SO_4, ***b***) $Ba(OH)_2$, ***c***) $FeCl_3$.

SOLUCIÓN

Al nombrar compuestos iónicos, es importante reconocer los iones poliatómicos y determinar la carga de los cationes con carga variable.

a) El catión es K^+ (el ion potasio) y el anión es $SO_4{}^{2-}$ (el ion sulfato), dando el nombre sulfato de potasio. (Si pensó que el compuesto contenía iones S^{2-} y $O_2{}^-$, entonces se equivocó al reconocer el ion sulfato poliatómico).

b) El catión es Ba^{2+} (el ion bario) y el anión es OH^- (el ion hidróxido): hidróxido de bario.

c) Debe determinar la carga del Fe en este compuesto, porque un átomo de hierro puede formar más de un catión. Como el compuesto contiene tres iones cloruro, Cl^-, el catión debe ser Fe^{3+}, el ion hierro(III) o férrico. Así, el compuesto es cloruro de hierro(III) o cloruro férrico.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba el nombre de los compuestos iónicos: ***a***) NH_4Br, ***b***) Cr_2O_3, ***c***) $Co(NO_3)_2$.

Respuestas: ***a***) bromuro de amonio, ***b***) óxido de cromo(III), ***c***) nitrato de cobalto(II)

TABLA 2.5 • Aniones comunes*

Carga	Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
1−	H^-	ion hidruro	**CH_3COO^-** (o $C_2H_3O_2{}^-$)	**ion acetato**
	F^-	**ion fluoruro**	$ClO_3{}^-$	ion clorato
	Cl^-	**ion cloruro**	**$ClO_4{}^-$**	**ion perclorato**
	Br^-	**ion bromuro**	**$NO_3{}^-$**	**ion nitrato**
	I^-	**ion yoduro**	$MnO_4{}^-$	ion permanganato
	CN^-	ion cianuro		
	OH^-	**ion hidróxido**		
2−	**O^{2-}**	**ion óxido**	**$CO_3{}^{2-}$**	**ion carbonato**
	$O_2{}^{2-}$	ion peróxido	$CrO_4{}^{2-}$	ion cromato
	S^{2-}	**ion sulfuro**	$Cr_2O_7{}^{2-}$	ion dicromato
			$SO_4{}^{2-}$	**ion sulfato**
3−	N^{3-}	ion nitruro	**$PO_4{}^{3-}$**	**ion fosfato**

*Los iones más comunes se presentan en negritas. Primero apréndalos.

EJERCICIO RESUELTO 2.13 Determinación de las fórmulas de compuestos iónicos a partir de sus nombres

Escriba las fórmulas químicas para ***a***) sulfuro de potasio, ***b***) hidrógeno carbonato de calcio, ***c***) perclorato de níquel(II).

SOLUCIÓN

Para deducir la fórmula química de un compuesto iónico a partir de su nombre, es necesario conocer las cargas de los iones para determinar los subíndices.

a) El ion potasio es K^+, y el ion sulfuro es S^{2-}. Como los compuestos iónicos son eléctricamente neutros, se necesitan dos iones K^+ para equilibrar la carga de un ion S^{2-}, lo que da la fórmula empírica del compuesto, K_2S.

b) El ion calcio es Ca^{2+}. El ion carbonato es CO_3^{2-}, de manera que el ion hidrógeno carbonato es HCO_3^-. Se requieren dos iones HCO_3^- para equilibrar la carga positiva del Ca^{2+}, lo que da $Ca(HCO_3)_2$.

c) El ion níquel(II) es Ni^{2+}. El ion perclorato es ClO_4^-. Se necesitan dos iones ClO_4^- para equilibrar la carga de un ion Ni^{2+}, lo que da $Ni(ClO_4)_2$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula química para ***a***) sulfato de magnesio, ***b***) sulfuro de plata, ***c***) nitrato de plomo(II).

Respuestas: ***a***) $MgSO_4$, ***b***) Ag_2S, ***c***) $Pb(NO_3)_2$

Nombres y fórmulas de ácidos

Los ácidos son una clase importante de compuestos que, generalmente, contienen hidrógeno, y se nombran de manera especial. Para nuestros objetivos, se dirá que un *ácido* es una sustancia cuyas moléculas producen iones hidrógeno (H^+) cuando se disuelven en agua. Cuando encontremos la fórmula química de un ácido en esta etapa del curso, se escribirá con el H como primer elemento, como en HCl y H_2SO_4.

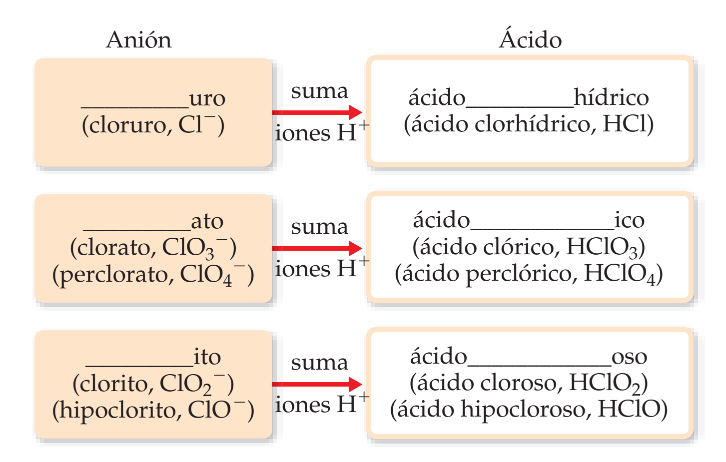
Un ácido está formado por un anión unido a suficientes iones H^+ para neutralizar, o equilibrar, la carga del anión. Así, el ion SO_4^{2-} requiere dos iones H^+ para formar H_2SO_4. El nombre de un ácido se relaciona con el nombre de su anión, como se resume en la ▼ **FIGURA 2.26**.

1. *Los ácidos que contienen aniones cuyos nombres terminan en* -uro *se nombran escribiendo la palabra ácido, seguida por el nombre del anión, pero en lugar de utilizar la terminación* -uro, *se cambia por la terminación* -hídrico, *como en los siguientes ejemplos:*

Anión	Ácido correspondiente
Cl^- (cloruro)	HCl (ácido clorhídrico)
S^{2-} (sulfuro)	H_2S (ácido sulfhídrico)

2. *Los ácidos que contienen aniones cuyos nombres terminan en* -ato *o* -ito, *se nombran escribiendo la palabra* ácido *más el nombre del anión, pero se cambian las terminaciones* -ato *por* -ico, *e* -ito *por* -oso. Los prefijos en el nombre del anión permanecen en el nombre del ácido:

Anión		Ácido correspondiente	
ClO_4^-	(perclorato)	$HClO_4$	(ácido perclórico)
ClO_3^-	(clorato)	$HClO_3$	(ácido clórico)
ClO_2^-	(clorito)	$HClO_2$	(ácido cloroso)
ClO^-	(hipoclorito)	HClO	(ácido hipocloroso)



▶ **FIGURA 2.26 Cómo se relacionan los nombres de aniones y los nombres de ácidos.** Los prefijos *per*- e *hipo*- se retienen al pasar del anión al ácido.

**PIÉNSELO UN POCO**

Nombre el ácido obtenido al agregar H^+ al ion iodato, IO_3^-.

EJERCICIO RESUELTO 2.14 **Cómo relacionar los nombres y las fórmulas de los ácidos**

Escriba el nombre de los ácidos: ***a***) HCN, ***b***) HNO_3, ***c***) H_2SO_4, ***d***) H_2SO_3.

SOLUCIÓN

a) El anión del que se deriva este ácido es CN^-, el ion cianuro. Debido a que este ion tiene la terminación *-uro*, el ácido adquiere una terminación *-hídrico*: ácido cianhídrico. Solo a las disoluciones acuosas del HCN se les llama ácido cianhídrico. El compuesto puro, que es un gas cuando prevalecen condiciones normales, se llama cianuro de hidrógeno. Tanto el ácido cianhídrico como el cianuro de hidrógeno son *extremadamente* tóxicos.

b) El NO_3^- es el ion nitrato, entonces al HNO_3 se le llama ácido nítrico (la terminación *-ato* del anión se reemplaza por la terminación *-ico* al nombrar el ácido).

c) Ya que el SO_4^{2-} es el ion sulfato, el H_2SO_4 se llama ácido sulfúrico.

d) Como el SO_3^{2-} es el ion sulfito, el H_2SO_3 se llama ácido sulfuroso (la terminación *-ito* del anión se sustituye por la terminación *-oso* en el ácido).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba las fórmulas químicas del ***a***) ácido bromhídrico y ***b***) ácido carbónico.

Respuestas: ***a***) HBr, ***b***) H_2CO_3

Nombres y fórmulas de compuestos moleculares binarios

Los procedimientos utilizados para nombrar compuestos moleculares *binarios* (esto es, de dos elementos) son similares a los que se emplean para nombrar compuestos iónicos:

1. *Por lo general, se escribe primero el nombre del elemento que se encuentra más hacia la izquierda en la tabla periódica (más cercano a los metales).* Se presenta una excepción a esta regla en el caso de compuestos que contienen oxígeno y cloro, bromo o yodo (cualquier halógeno excepto flúor); en estos casos, el oxígeno se escribe al final.
2. *Si ambos elementos se encuentran en el mismo grupo, primero se escribe el que se ubica más abajo, esto es, el que tiene mayor número atómico.*
3. *Al nombre del segundo elemento se le asigna la terminación* -uro.
4. *Los prefijos griegos* (▶ TABLA 2.6) se utilizan para indicar el número de átomos de cada elemento. El prefijo *mono-* jamás se emplea con el primer elemento. Cuando el prefijo termina en *a* u *o* y el nombre del segundo elemento comienza con una vocal, se omite el prefijo *a* u *o*.

Los siguientes ejemplos ilustran estas reglas:

Cl_2O	monóxido de dicloro	NF_3	trifluoruro de nitrógeno
N_2O_4	tetróxido de dinitrógeno	P_4S_{10}	decasulfuro de tetrafósforo

La regla 4 es necesaria porque no es posible predecir las fórmulas de la mayoría de las sustancias moleculares de la misma manera en que se predicen las fórmulas de los compuestos iónicos. Sin embargo, los compuestos moleculares que contienen hidrógeno más otro elemento son una importante excepción. Estos compuestos pueden tratarse como si fueran sustancias neutras que contienen iones H^+ y aniones. Así, se puede predecir que la sustancia llamada cloruro de hidrógeno tiene la fórmula HCl, la cual contiene un H^+ para equilibrar la carga de un Cl^-. (El nombre cloruro de hidrógeno solo se utiliza para el compuesto puro; las disoluciones acuosas de HCl se conocen como ácido clorhídrico). De manera similar, la fórmula para el sulfuro de hidrógeno es H_2S porque se necesitan dos H^+ para equilibrar la carga de S^{2-}.

TABLA 2.6 • Prefijos utilizados para nombrar compuestos binarios formados entre no metales

Prefijo	Significado
Mono-	*1*
Di-	*2*
Tri-	*3*
Tetra-	*4*
Penta-	*5*
Hexa-	*6*
Hepta-	*7*
Octa-	*8*
Nona-	*9*
Deca-	*10*

EJERCICIO RESUELTO 2.15 **Cómo relacionar los nombres y las fórmulas de compuestos moleculares binarios**

Escriba el nombre de los compuestos: ***a***) SO_2, ***b***) PCl_5, ***c***) Cl_2O_3.

SOLUCIÓN

Los compuestos están totalmente formados por no metales, así que son moleculares y no iónicos. Si se utilizan los prefijos de la tabla 2.6, se tiene ***a***) dióxido de azufre, ***b***) pentacloruro de fósforo y ***c***) trióxido de dicloro.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba las fórmulas químicas de ***a***) tetrabromuro de silicio, ***b***) dicloruro de diazufre.

Respuestas: ***a***) $SiBr_4$, ***b***) S_2Cl_2

2.9 ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS SIMPLES

El estudio de los compuestos de carbono se conoce como **química orgánica** y, como ya se mencionó, los compuestos que contienen carbono e hidrógeno, a menudo en combinación con oxígeno, nitrógeno u otros elementos, se conocen como *compuestos orgánicos*. En el capítulo 24 se examinarán los compuestos orgánicos, pero aquí se presenta una breve introducción de algunos de los compuestos orgánicos más sencillos.

Alcanos

Los compuestos que solo contienen carbono e hidrógeno se conocen como **hidrocarburos**. En la clase más simple de hidrocarburos, los **alcanos**, cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos. Los tres alcanos más pequeños son el metano (CH_4), el etano (C_2H_6) y el propano (C_3H_8). Las fórmulas estructurales de estos tres alcanos son las siguientes:

```
      H            H   H            H   H   H
      |            |   |            |   |   |
  H—C—H      H—C—C—H      H—C—C—C—H
      |            |   |            |   |   |
      H            H   H            H   H   H
   Metano         Etano           Propano
```

Aunque los hidrocarburos son compuestos moleculares binarios, no se nombran como los compuestos inorgánicos binarios analizados en la sección 2.8. En cambio, cada alcano tiene un nombre que termina en *-ano*. El alcano con cuatro carbonos se llama *butano*. Para alcanos con cinco o más carbonos, los nombres se derivan de los prefijos como en la tabla 2.6. Por ejemplo, un alcano con ocho átomos de carbono es el *octano* (C_8H_{18}), donde el prefijo *octa-*, que significa ocho, se combina con la terminación *-ano* propia de un alcano.

Algunos derivados de los alcanos

Se obtienen otras clases de compuestos orgánicos cuando uno o más átomos de hidrógeno en un alcano se reemplazan por *grupos funcionales*, que son grupos específicos de átomos. Por ejemplo, un **alcohol** se obtiene reemplazando un átomo de H de un alcano por un grupo —OH. El nombre del alcohol se deriva del alcano agregando la terminación *-ol*:

```
      H             H   H             H   H   H
      |             |   |             |   |   |
  H—C—OH      H—C—C—OH      H—C—C—C—OH
      |             |   |             |   |   |
      H             H   H             H   H   H
   Metanol        Etanol          1-Propanol
```

Los alcoholes tienen propiedades muy distintas de las de los alcanos de los cuales se obtienen dichos alcoholes. Por ejemplo, el metano, el etano y el propano son gases incoloros en condiciones normales, mientras que el metanol, el etanol y el propanol son líquidos incoloros. En el capítulo 11 se explicarán las razones de estas diferencias.

El prefijo “1” en el nombre 1-propanol indica que el reemplazo del H por OH ocurrió en uno de los átomos de carbono de los “extremos”, y no en el átomo de carbono de “en medio”. Se obtiene un compuesto diferente, llamado 2-propanol o alcohol isopropílico, cuando el grupo funcional OH se une al átomo de carbono de en medio (▶ **FIGURA 2.27**).

Los compuestos con la misma fórmula molecular pero con diferentes arreglos de átomos se conocen como **isómeros**. Existen muchos tipos distintos de isómeros, como posteriormente descubrirá en este libro. Aquí el 1-propanol y el 2-propanol son *isómeros estructurales*, compuestos con la misma fórmula molecular pero con distintas fórmulas estructurales.

Grupo OH en el carbono del extremo

1-Propanol



2-Propanol

▲ **FIGURA 2.27 Las dos formas (isómeros) del propanol.**


PIÉNSELO UN POCO

Dibuje las fórmulas estructurales de los dos isómeros del butano, C_4H_{10}.

Buena parte de la riqueza de la química orgánica se debe a que los compuestos orgánicos pueden formar largas cadenas de enlaces carbono-carbono. La serie de alcanos que comienza con metano, etano y propano, y la serie de alcoholes que empieza con metanol, etanol y propanol pueden, en principio, extenderse tanto como se desee. Las propiedades de los alcanos y los alcoholes cambian a medida que las cadenas crecen. Los octanos, que son alcanos con ocho átomos de carbono, son líquidos en condiciones normales. Si la serie de alcanos se amplía a decenas de miles de átomos de carbono, se obtiene el *polietileno*, una sustancia sólida utilizada para fabricar miles de productos plásticos, como bolsas para empacar, recipientes para comida y equipo de laboratorio.

EJERCICIO RESUELTO 2.16 Escritura de fórmulas estructurales y moleculares de los hidrocarburos

Suponiendo que los átomos de carbono en el *pentano* están en una cadena lineal, escriba ***a***) la fórmula estructural y ***b***) la fórmula molecular para este alcano.

SOLUCIÓN

a) Los alcanos solo contienen carbono e hidrógeno, y cada carbono está unido a otros cuatro átomos. El nombre pentano incluye el prefijo *penta-*, que significa cinco (tabla 2.6), y se supone que los carbonos están unidos en una cadena lineal. Si entonces se agregan suficientes átomos de hidrógeno para lograr cuatro enlaces en cada carbono, se obtiene la fórmula estructural:

$$
\begin{array}{ccccccccccc}
 & & H & & H & & H & & H & & H & & \\
 & & | & & | & & | & & | & & | & & \\
H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\
 & & | & & | & & | & & | & & | & & \\
 & & H & & H & & H & & H & & H & &
\end{array}
$$

Esta forma de pentano con frecuencia se conoce como *n*-pentano, donde la *n* significa “normal” porque los cinco átomos de carbono se encuentran en una línea en la fórmula estructural.

b) Una vez obtenida la fórmula estructural, se determina la fórmula molecular contando los átomos presentes. Así, el *n*-pentano tiene la fórmula molecular C_5H_{12}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) ¿Cuál es la fórmula molecular del butano, el alcano con cuatro carbonos? ***b***) ¿Cuáles son el nombre y la fórmula molecular de un alcohol derivado del butano?

Respuestas: ***a***) C_4H_{10}, ***b***) butanol, $C_4H_{10}O$ o C_4H_9OH

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

SECCIÓNES 2.1 Y 2.2 Los **átomos** son los bloques de construcción básicos de la materia. Son las unidades más pequeñas de un elemento que pueden combinarse con otros elementos. Los átomos se componen de partículas aún más pequeñas, llamadas **partículas subatómicas**. Algunas de estas partículas subatómicas tienen carga y siguen el comportamiento habitual de las partículas cargadas: las partículas con la misma carga se repelen entre sí, mientras que las partículas con cargas distintas se atraen. Se consideraron algunos de los experimentos importantes que llevaron al descubrimiento y a la caracterización de las partículas subatómicas. Los experimentos de Thomson sobre el comportamiento de los **rayos catódicos** en campos magnéticos y eléctricos condujeron al descubrimiento del electrón, y permitieron medir la razón entre su carga y su masa. El experimento de las gotas de aceite que realizó Millikan determinó la carga del electrón. El descubrimiento de Becquerel de la **radiactividad**, la emisión espontánea de radiación de los átomos, aportó más evidencia de que el átomo tiene una subestructura. Los estudios de Rutherford de cómo delgadas laminillas de metal dispersan partículas α llevaron al **modelo nuclear** del átomo, el cual muestra que este tiene un **núcleo** denso con carga positiva.

SECCIÓN 2.3 Los átomos poseen un núcleo que contiene **protones** y **neutrones**; los **electrones** se mueven en el espacio que rodea al núcleo. La magnitud de la carga del electrón, 1.602×10^{-19} C, se conoce como **carga electrónica**. Las cargas de las partículas generalmente se representan como múltiplos de esta carga; un electrón tiene una carga 1−, y un protón tiene una carga 1+. Por lo general, las masas de los átomos se expresan en términos de **unidades de masa atómica** (1 uma $= 1.66054 \times 10^{-24}$ g). Es frecuente que las dimensiones de los átomos se expresen en unidades de **angstroms** ($1\ \text{Å} = 10^{-10}$ m).

Los elementos se pueden clasificar por su **número atómico**, el número de protones en el núcleo de un átomo. Todos los átomos de un elemento determinado tienen el mismo número atómico. El **número de masa** de un átomo es la suma del número de protones y neutrones. Los átomos del mismo elemento que difieren en el número de masa se conocen como **isótopos**.

SECCIÓN 2.4 La escala de masa atómica se define asignando una masa de exactamente 12 uma a un átomo de ^{12}C. La **masa atómica** (masa atómica promedio) de un elemento se calcula a partir de las abundancias relativas y de las masas de los isótopos del elemento. El **espectrómetro de masas** es el medio más directo y exacto de medir experimentalmente las masas atómicas (y moleculares).

SECCIÓN 2.5 La **tabla periódica** es un arreglo de los elementos en orden creciente de su número atómico. Los elementos que presentan propiedades similares se colocan en columnas verticales. Los elementos en una columna constituyen un **grupo**. Los elementos en una fila horizontal conforman un **periodo**. Los **elementos metálicos** (**metales**), que comprenden a la mayoría de los elementos, dominan el lado izquierdo y el centro de la tabla; los **elementos no metálicos** (**no metales**) se ubican en el lado superior derecho. Muchos de los elementos que están junto a la línea que separa a los metales de los no metales son **metaloides**.

SECCIÓN 2.6 Los átomos pueden combinarse para formar **moléculas**. Los compuestos formados por moléculas (**compuestos moleculares**) generalmente contienen solo elementos no metálicos. Una molécula que contiene dos átomos es una **molécula diatómica**. La composición de una sustancia está dada por su **fórmula química**. Una sustancia molecular puede representarse con su **fórmula empírica**, la cual indica los números relativos de átomos de cada tipo. Sin embargo, en general se representa por su **fórmula molecular**, la cual indica los números reales de cada tipo de átomo en una molécula. Las **fórmulas estructurales** muestran el orden en que se unen los átomos en una molécula. Los modelos de esferas y barras, así como los modelos compactos, se utilizan con frecuencia para representar moléculas.

SECCIÓN 2.7 Los átomos pueden ganar o perder electrones para formar partículas cargadas llamadas **iones**. Los metales tienden a perder electrones y se vuelven iones con carga positiva (**cationes**). Los no metales tienden a ganar electrones y forman iones con carga negativa (**aniones**). Como los **compuestos iónicos** son eléctricamente neutros y contienen tanto cationes como aniones, por lo general, contienen tanto elementos metálicos como no metálicos. Los átomos que están unidos, como en una molécula, pero tienen una carga neta se conocen como **iones poliatómicos**. Las fórmulas químicas utilizadas para los compuestos iónicos son fórmulas empíricas, las cuales se pueden escribir con facilidad si se conocen las cargas de los iones. La carga total positiva de los cationes en un compuesto iónico es igual a la carga total negativa de los aniones.

SECCIÓN 2.8 El conjunto de reglas para nombrar compuestos químicos se conoce como **nomenclatura química**. Se estudiaron las reglas sistemáticas para nombrar tres clases de sustancias inorgánicas: compuestos iónicos, ácidos y compuestos moleculares binarios. Al nombrar un compuesto iónico, primero se nombra el catión y después el anión. Los cationes formados por átomos metálicos tienen el mismo nombre que el metal. Si el metal puede formar cationes con cargas distintas, la carga se indica mediante números romanos. Los aniones monoatómicos tienen nombres que terminan en *-uro*. Los aniones poliatómicos que contienen oxígeno y otros elementos (**oxianiones**) tienen nombres que finalizan en *-ato* o *-ito*.

SECCIÓN 2.9 La **química orgánica** es el estudio de los compuestos que contienen carbono. La clase más simple de moléculas orgánicas es la de los **hidrocarburos**, los cuales solo contienen carbono e hidrógeno. Los hidrocarburos en los que cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos se conocen como **alcanos**. Los alcanos tienen nombres que terminan en *-ano*, como metano y etano. Otros compuestos orgánicos se forman cuando un átomo de H de un hidrocarburo es reemplazado con un grupo funcional. Por ejemplo, un **alcohol** es un compuesto en el que un átomo de H de un hidrocarburo se reemplaza por un grupo funcional OH. Los alcoholes tienen nombres que terminan en *-ol*, como metanol y etanol. Los compuestos con la misma fórmula molecular pero con un arreglo diferente de los átomos que los constituyen se llaman **isómeros**.

HABILIDADES CLAVE

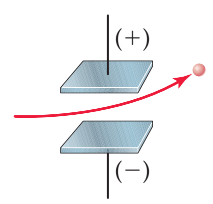
- Describir los postulados básicos de la teoría atómica de Dalton. (Sección 2.1)
- Describir los experimentos clave que condujeron al descubrimiento de los electrones y del modelo nuclear del átomo. (Sección 2.2)
- Describir la estructura del átomo en términos de protones, neutrones y electrones. (Sección 2.3)
- Describir la carga eléctrica y las masas relativas de protones, neutrones y electrones. (Sección 2.3)
- Utilizar los símbolos químicos con el número atómico y el número de masa para expresar la composición subatómica de los isótopos. (Sección 2.3)
- Comprender cómo las masas atómicas se relacionan con las masas de átomos individuales y con sus abundancias naturales. (Sección 2.4)
- Describir la manera en que están organizados los elementos en la tabla periódica de acuerdo con el número atómico y las similitudes en su comportamiento químico, lo que origina los periodos y los grupos. (Sección 2.5)
- Describir las ubicaciones de los metales y los no metales en la tabla periódica. (Sección 2.5)
- Distinguir entre sustancias moleculares y sustancias iónicas en términos de su composición. (Secciones 2.6 y 2.7)
- Distinguir entre fórmulas empíricas y fórmulas moleculares. (Sección 2.6)
- Describir la forma en que se utilizan las fórmulas moleculares y las fórmulas estructurales para representar las composiciones moleculares. (Sección 2.6)
- Explicar cómo se forman los iones mediante la pérdida o ganancia de electrones, y emplear la tabla periódica para predecir las cargas de iones comunes. (Sección 2.7)
- Escribir las fórmulas empíricas de compuestos iónicos, dadas las cargas de sus iones componentes. (Sección 2.7)
- Escribir el nombre de un compuesto iónico dada su fórmula química, o escribir la fórmula química a partir de su nombre. (Sección 2.8)
- Nombrar o escribir las fórmulas químicas para compuestos inorgánicos binarios y para los ácidos. (Sección 2.8)
- Identificar compuestos orgánicos y nombrar alcanos simples y alcoholes. (Sección 2.9)

EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

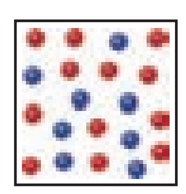
El objetivo de los ejercicios de esta sección es que someta a prueba su comprensión de los conceptos clave, y no que demuestre su habilidad para utilizar fórmulas y realizar cálculos. Las respuestas de los ejercicios con números en rojo aparecen al final del libro.

2.1 Una partícula con carga se mueve entre dos placas cargadas eléctricamente, como se muestra a continuación.

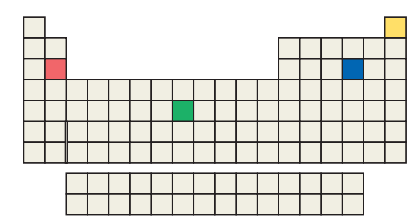


a) ¿Por qué se desvía la trayectoria de la partícula cargada? *b*) ¿Cuál es el signo de la carga eléctrica de la partícula? *c*) Al incrementarse la carga de las placas, ¿se espera que la desviación se incremente, disminuya o se mantenga igual? *d*) Si se aumenta la masa de la partícula y se mantiene la misma velocidad, ¿cómo se esperaría que fuera la magnitud de la desviación: mayor, menor o igual? [Sección 2.2]

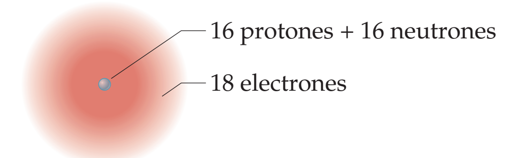
2.2 El siguiente diagrama es una representación de 20 átomos de un elemento ficticio, al que llamaremos nevadio (Nv). Las esferas rojas son ^{293}Nv, y las esferas azules son ^{295}Nv. *a*) Suponiendo que esta muestra es estadísticamente representativa del elemento, calcule el porcentaje de abundancia de cada elemento. *b*) Si la masa de ^{293}Nv es 293.15 uma y la de ^{295}Nv es 295.15 uma, ¿cuál es la masa atómica del Nv? [Sección 2.4]



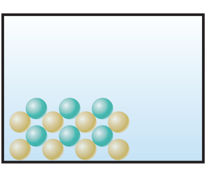
2.3 Cuatro de las casillas de la siguiente tabla periódica están coloreadas. ¿Cuáles de estas corresponden a metales y cuáles a no metales? ¿Cuál es un metal alcalinotérreo? ¿Cuál de ellos es un gas noble? [Sección 2.5]



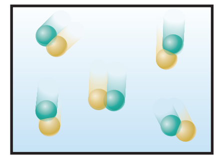
2.4 ¿Qué representa el siguiente dibujo: un átomo neutro o un ion? Escriba su símbolo químico completo incluyendo el número de masa, el número atómico y la carga neta (si la tiene). [Secciones 2.3 y 2.7]



2.5 ¿Cuál de los siguientes diagramas representa de mejor manera un compuesto iónico, y cuál representa uno molecular? Explique su respuesta. [Secciones 2.6 y 2.7]

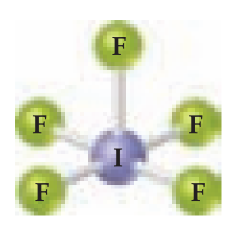


i.

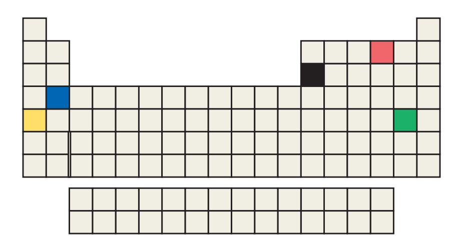


ii.

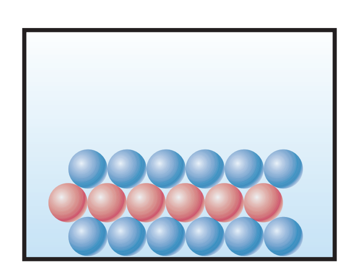
2.6 Escriba la fórmula química para el siguiente compuesto. ¿Es un compuesto iónico o molecular? Escriba el nombre del compuesto. [Secciones 2.6 y 2.8]



2.7 Cinco de las casillas en la siguiente tabla periódica están coloreadas. Prediga la carga en el ion asociado con cada uno de los elementos. [Sección 2.7]



2.8 El siguiente diagrama representa un compuesto iónico en el que las esferas rojas representan cationes y las azules representan aniones. ¿Cuál de las siguientes fórmulas es congruente con el dibujo: KBr, K_2SO_4, $Ca(NO_3)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$? Escriba el nombre del compuesto. [Secciones 2.7 y 2.8]



Los siguientes ejercicios están divididos en secciones que tratan temas específicos del capítulo; están agrupados en pares. Al final del libro se presentan las respuestas a los ejercicios impares, los cuales están identificados con un número en rojo. Los ejercicios cuyos números se presentan entre [paréntesis] tienen mayor grado de dificultad.

TEORÍA ATÓMICA Y EL DESCUBRIMIENTO DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA (secciones 2.1 y 2.2)

2.9 ¿Cómo explica la teoría atómica de Dalton el hecho de que al descomponer 1.000 g de agua en sus elementos, se obtiene 0.111 g de hidrógeno y 0.889 g de oxígeno, independientemente de la fuente de la que proviene el agua?

2.10 El sulfuro de hidrógeno está formado por dos elementos: hidrógeno y azufre. En un experimento, se descomponen por completo 6.500 g de sulfuro de hidrógeno en sus elementos. ***a***) Si se obtienen 0.384 g de hidrógeno en este experimento, ¿cuántos gramos de azufre se deben obtener? ***b***) ¿Cuál es la ley fundamental que demuestra este experimento? ***c***) ¿Cómo se explica esta ley mediante la teoría atómica de Dalton?

2.11 Un químico descubre que 30.82 g de nitrógeno reaccionarán con 17.60 g, 35.20 g, 70.40 g u 88.00 g de oxígeno para formar cuatro compuestos diferentes. ***a***) Calcule la masa de oxígeno por gramo de nitrógeno en cada compuesto. ***b***) ¿De qué manera los resultados del inciso *a*) apoyan la teoría atómica de Dalton?

2.12 En una serie de experimentos, un químico preparó tres compuestos diferentes que contienen solamente yodo y flúor, y determinó la masa de cada elemento en cada compuesto:

Compuesto	Masa del yodo (g)	Masa del flúor (g)
1	4.75	3.56
2	7.64	3.43
3	9.41	9.86

a) Calcule la masa de flúor por gramo de yodo en cada compuesto. ***b***) ¿De qué manera los resultados del inciso *a*) apoyan la teoría atómica?

2.13 Elabore un resumen de la evidencia utilizada por J.J. Thomson para argumentar que los rayos catódicos consisten en partículas de carga negativa.

2.14 Una partícula desconocida se mueve entre dos placas cargadas eléctricamente, como se ilustra en la figura 2.8. Su trayectoria se desvía en la dirección opuesta por una magnitud más pequeña que la de una partícula beta. ¿Qué concluye en relación con la carga y la masa de esta partícula desconocida?

2.15 ¿Cómo interpretó Rutherford las siguientes observaciones realizadas durante sus experimentos de dispersión de partículas α ***a***) La mayoría de las partículas α no sufrieron una desviación apreciable al atravesar la laminilla de oro. ***b***) Unas cuantas partículas α se desviaron en ángulos grandes. ***c***) ¿Qué diferencias esperaría usted si en el experimento de dispersión de partículas α se utilizaran laminillas de berilio en lugar de oro?

2.16 Millikan determinó la carga del electrón estudiando las cargas estáticas de las gotas de aceite que caen en un campo eléctrico (figura 2.5). Un estudiante realizó este experimento utilizando varias gotas de aceite para sus mediciones y calculó la carga de las gotas. Obtuvo los siguientes datos:

Gota	Carga calculada (C)
A	1.60×10^{-19}
B	3.15×10^{-19}
C	4.81×10^{-19}
D	6.31×10^{-19}

a) ¿Qué significa que las gotas lleven cargas diferentes? ***b***) ¿Qué conclusión puede obtener el estudiante a partir de estos datos respecto a la carga del electrón? ***c***) ¿Qué valor (y con cuántas cifras significativas) debería reportar para la carga electrónica?

CONCEPCIÓN MODERNA DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA; MASAS ATÓMICAS (secciones 2.3 y 2.4)

2.17 El radio de un átomo de oro (Au) es de alrededor de 1.35 Å. ***a***) Exprese esta distancia en nanómetros (nm) y en picómetros (pm). ***b***) ¿Cuántos átomos de oro se tendrían que alinear para ocupar una longitud de 1.0 mm? ***c***) Si se supone que el átomo es esférico, ¿cuál sería el volumen en cm^3 de un solo átomo de Au?

2.18 Un átomo de rodio (Rh) tiene un diámetro de alrededor de 2.7×10^{-8} cm. ***a***) ¿Cuál es el radio de un átomo de rodio en angstroms (Å) y en metros (m)? ***b***) ¿Cuántos átomos de Rh tendríamos que alinear para ocupar una distancia de 6.0 μm? ***c***) Si se supone que el átomo de rodio es esférico, ¿cuál sería el volumen en m^3 de un solo átomo?

2.19 Responda a las siguientes preguntas sin consultar la tabla 2.1: ***a***) ¿Cuáles son las principales partículas subatómicas que forman el átomo? ***b***) ¿Cuál es la carga relativa (en múltiplos de la carga electrónica) de cada una de las partículas? ***c***) ¿Cuál de las partículas es la más masiva? ***d***) ¿Cuál es la menos masiva?

2.20 Determine si cada una de las siguientes afirmaciones es falsa o verdadera. Si es falsa, corríjala para hacerla verdadera: ***a***) El núcleo tiene la mayor cantidad de masa y, además, representa la mayor parte del volumen de un átomo. ***b***) Cada átomo de un elemento dado tiene el mismo número de protones. ***c***) El número de electrones en un átomo es igual al número de neutrones en él. ***d***) Los protones en el núcleo de un átomo de helio están unidos mediante una fuerza llamada fuerza nuclear fuerte.

2.21 ***a***) Defina los términos número atómico y número de masa. ***b***) ¿Cuál de estos puede variar sin modificar la identidad del elemento?

2.22 ***a***) ¿Cuáles dos de los siguientes son isótopos del mismo elemento: $^{31}_{16}X$, $^{31}_{15}X$, $^{32}_{16}X$? ***b***) ¿Cuál es la identidad del elemento cuyos isótopos seleccionó?

2.23 ¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en los siguientes átomos: ***a***) ^{40}Ar, ***b***) ^{65}Zn, ***c***) ^{70}Ga, ***d***) ^{80}Br, ***e***) ^{184}W, ***f***) ^{243}Am?

2.24 Cada uno de los siguientes isótopos se emplea en medicina. Indique el número de protones y neutrones en cada isótopo: ***a***) fósforo-32, ***b***) cromo-51, ***c***) cobalto-60, ***d***) tecnecio-99, ***e***) yodo-131, ***f***) talio-201.

2.25 Complete los espacios en la siguiente tabla, suponiendo que cada columna representa un átomo neutro:

Símbolo	^{52}Cr				
Protones		25			82
Neutrones		30	64		
Electrones			48	86	
Núm. de masa				222	207

2.26 Complete los espacios de la siguiente tabla, suponiendo que cada columna representa un átomo neutro:

Símbolo	^{65}Zn				
Protones		38			92
Neutrones		58	49		
Electrones			38	36	
Núm. de masa				81	235

2.27 Escriba el símbolo correcto, incluyendo tanto el superíndice como el subíndice, para cada uno de los siguientes isótopos. Si es necesario, utilice la lista de elementos de la segunda de forros: ***a***) el isótopo del platino que contiene 118 neutrones, ***b***) el isótopo del kriptón con número de masa 84, ***c***) el isótopo del arsénico con número de masa 75, ***d***) el isótopo de magnesio que tiene el mismo número de protones que de neutrones.

2.28 Una de las formas mediante la cual se puede comprender la evolución de la Tierra como planeta es con la medición de la cantidad de ciertos isótopos en las rocas. Una cantidad medida recientemente es la razón entre ^{129}Xe y ^{130}Xe en algunos minerales. ¿De qué manera estos dos isótopos difieren entre sí? ¿En cuáles aspectos son iguales?

2.29 ***a***) ¿Cuál es el isótopo que se utiliza como estándar para establecer la escala de la masa atómica? ***b***) La masa atómica del boro se reportó como 10.81; sin embargo, ningún átomo de boro tiene una masa igual a 10.81 uma. Explique por qué.

2.30 ***a***) ¿Cuál es la masa en uma de un átomo de carbono-12? ***b***) ¿Por qué la masa atómica del carbono se reporta como 12.011 en la tabla de elementos y en la tabla periódica que se encuentra en la segunda de forros de este libro?

2.31 Solo dos isótopos del cobre se presentan naturalmente: ^{63}Cu (masa atómica = 62.9296 uma; abundancia 69.17%) y ^{65}Cu (masa atómica = 64.9278 uma; abundancia 30.83%). Calcule la masa atómica (masa atómica promedio) del cobre.

2.32 El rubidio tiene dos isótopos que se presentan naturalmente: rubidio-85 (masa atómica = 84.9118 uma; abundancia = 72.15%) y rubidio-87 (masa atómica = 86.9092 uma; abundancia = 27.85%). Calcule la masa atómica del rubidio.

2.33 ***a***) ¿De qué manera fundamental se relaciona la espectrometría de masas con los experimentos de rayos catódicos de Thomson (figura 2.4)? ***b***) ¿Qué significan los rótulos de los ejes de un espectro de masas? ***c***) Para medir el espectro de masas de un átomo, este primero debe perder uno o más electrones. ¿Por qué razón?

2.34 ***a***) Uno de los componentes del espectrómetro de masas en la figura 2.12 es un imán. ¿Cuál es el propósito del imán? ***b***) La masa atómica del Cl es 35.5 uma. Sin embargo, el espectro de masas del Cl (figura 2.13) no muestra un pico en dicha masa. Explique por qué. ***c***) Un espectro de masas de átomos de fósforo (P) muestra solamente un pico en una masa de 31. ¿Qué concluye a partir de esta observación?

2.35 El magnesio tiene los siguientes isótopos que se presentan naturalmente, con las siguientes abundancias:

Isótopo	Abundancia	Masa atómica (uma)
^{24}Mg	78.99 %	23.98504
^{25}Mg	10.00 %	24.98584
^{26}Mg	11.01 %	25.98259

a) ¿Cuál es la masa atómica promedio del Mg? ***b***) Trace el espectro de masas del Mg.

2.36 La espectrometría de masas se aplica con mayor frecuencia en moléculas que en átomos. En el capítulo 3 veremos que la *masa molecular* de una molécula es la suma de las masas atómicas de sus átomos. El espectro de masas del H_2 se toma en condiciones que evitan la descomposición en átomos de H. Los dos isótopos del hidrógeno que se presentan naturalmente son ^{1}H (masa atómica = 1.00783 uma; abundancia 99.9885%) y ^{2}H (masa atómica = 2.01410 uma; abundancia 0.0115%). ***a***) ¿Cuántos picos tendrá el espectro de masas? ***b***) Indique las masas atómicas relativas de cada uno de estos picos. ***c***) ¿Cuál de estos picos será el más grande, y cuál el más pequeño?

LA TABLA PERIÓDICA; MOLÉCULAS Y IONES (secciones 2.5 a 2.7)

2.37 Para cada uno de los siguientes elementos, escriba su símbolo químico, localícelo en la tabla periódica, dé su número atómico e indique si es metal, metaloide o no metal; ***a***) cromo, ***b***) helio, ***c***) fósforo, ***d***) zinc, ***e***) magnesio, ***f***) bromo, ***g***) arsénico.

2.38 Localice cada uno de los siguientes elementos en la tabla periódica; dé su nombre y número atómico, e indique si es metal, metaloide o no metal: ***a***) Li, ***b***) Sc, ***c***) Ge, ***d***) Yb, ***e***) Mn, ***f***) Sb, ***g***) Xe.

2.39 Para cada uno de los siguientes elementos, escriba su símbolo químico, determine el nombre del grupo al cual pertenece (tabla 2.3), e indique si es metal, metaloide o no metal: ***a***) potasio, ***b***) yodo, ***c***) magnesio, ***d***) argón, ***e***) azufre.

2.40 Los elementos del grupo 4A muestran un cambio interesante en las propiedades al recorrerlos de arriba hacia abajo. Escriba el nombre y el símbolo químico de cada elemento del grupo e indique si es no metal, metaloide o metal.

2.41 ¿Qué puede decirse de un compuesto cuando se conoce su fórmula empírica? ¿Qué información adicional se obtiene mediante la fórmula molecular? ¿Y con la fórmula estructural? Explique cada caso.

2.42 Dos compuestos tienen la misma fórmula empírica. Una de las sustancias es un gas, la otra es un líquido viscoso. ¿Cómo es posible que dos sustancias con la misma fórmula empírica tengan propiedades marcadamente diferentes?

2.43 Escriba la fórmula empírica que corresponde a cada una de las siguientes fórmulas moleculares: ***a***) Al_2Br_6, ***b***) C_8H_{10}, ***c***) $C_4H_8O_2$, ***d***) P_4O_{10}, ***e***) $C_6H_4Cl_2$, ***f***) $B_3N_3H_6$.

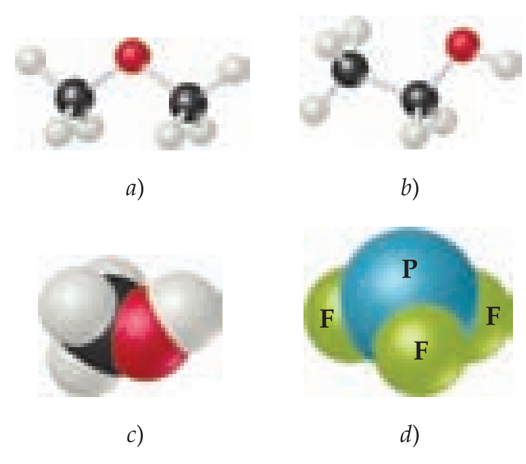
2.44 Determine las fórmulas moleculares y empíricas de las siguientes sustancias: ***a***) El disolvente orgánico *benceno*, que

tiene seis átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno; ***b***) el compuesto *tetracloruro de silicio*, el cual tiene un átomo de silicio y cuatro átomos de cloro, y se emplea para fabricar chips de computadora; ***c***) la sustancia reactiva *diborano*, que tiene dos átomos de boro y seis átomos de hidrógeno; ***d***) el azúcar llamada *glucosa*, la cual tiene seis átomos de carbono, doce átomos de hidrógeno y seis átomos de oxígeno.

2.45 ¿Cuántos átomos de hidrógeno hay en cada uno de los siguientes compuestos: ***a***) C_2H_5OH, ***b***) $Ca(CH_3COO)_2$, ***c***) $(NH_4)_3PO_4$?

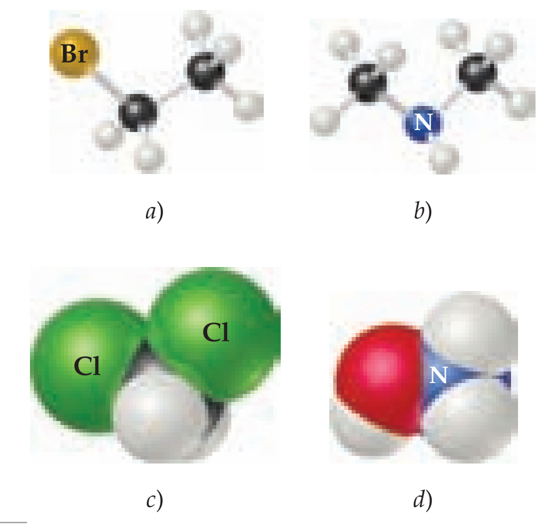
2.46 ¿Cuántos átomos de los indicados están representados en cada fórmula química? ***a***) átomos de carbono en $C_2H_5COOCH_3$, ***b***) átomos de oxígeno en $Ca(ClO_4)_2$, ***c***) átomos de hidrógeno en $(NH_4)_2HPO_4$.

2.47 Escriba las fórmulas moleculares y estructurales para los compuestos representados por los siguientes modelos moleculares:



a) *b*) *c*) *d*)

2.48 Escriba las fórmulas moleculares y estructurales para los compuestos representados por los siguientes modelos:



a) *b*) *c*) *d*)

2.49 Complete los espacios de la siguiente tabla:

Símbolo	$^{59}Co^{3+}$			
Protones		34	76	80
Neutrones		46	116	120
Electrones		36		78
Carga neta			2+	

2.50 Complete los espacios de la siguiente tabla:

Símbolo	$^{31}P^{3-}$			
Protones		34	50	
Neutrones		45	69	118
Electrones			46	76
Carga neta		2−		3+

2.51 Cada uno de los siguientes elementos es capaz de formar un ion en reacciones químicas. Consulte la tabla periódica y prediga la carga del ion más estable de cada uno: ***a***) Mg, ***b***) Al, ***c***) K, ***d***) S, ***e***) F.

2.52 Utilizando la tabla periódica, prediga las cargas de los iones de los siguientes elementos: ***a***) Ga, ***b***) Sr, ***c***) As, ***d***) Br, ***e***) Se.

2.53 Usando la tabla periódica como guía, prediga la fórmula química y el nombre del compuesto formado por los siguientes elementos: ***a***) Ga y F, ***b***) Li y H, ***c***) Al e I, ***d***) K y S.

2.54 La carga más común asociada con el escandio en sus compuestos es 3+. Indique las fórmulas químicas que esperaría para los compuestos formados entre el escandio y ***a***) yodo, ***b***) azufre, ***c***) nitrógeno.

2.55 Prediga la fórmula química del compuesto iónico formado por ***a***) Ca^{2+} y Br^-, ***b***) K^+ y CO_3^{2-}, ***c***) Al^{3+} y CH_3COO^-, ***d***) NH_4^+ y SO_4^{2-}, ***e***) Mg^{2+} y PO_4^{3-}.

2.56 Prediga las fórmulas químicas de los compuestos formados por los siguientes pares de iones: ***a***) Cr^{3+} y Br^-, ***b***) Fe^{3+} y O^{2-}, ***c***) Hg_2^{2+} y CO_3^{2-}, ***d***) Ca^{2+} y ClO_3^-, ***e***) NH_4^+ y PO_4^{3-}.

2.57 Escriba la fórmula y complete la tabla para los compuestos iónicos formados por cada par de cationes y aniones, como se muestra para el primer par.

Ion	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Fe^{3+}
Cl^-	KCl			
OH^-				
CO_3^{2-}				
PO_4^{3-}				

2.58 Escriba la fórmula y complete la tabla para los compuestos iónicos formados por cada par de cationes y aniones, como se muestra para el primer par.

Ion	Na^+	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Al^{3+}
O^{2-}	Na_2O			
NO_3^-				
SO_4^{2-}				
AsO_4^{3-}				

2.59 Indique si cada uno de los siguientes compuestos es molecular o iónico: ***a***) B_2H_6, ***b***) CH_3OH, ***c***) $LiNO_3$, ***d***) Sc_2O_3, ***e***) CsBr, ***f***) NOCl, ***g***) NF_3, ***h***) Ag_2SO_4.

2.60 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son iónicos y cuáles son moleculares? ***a***) PF_5, ***b***) NaI, ***c***) SCl_2, ***d***) $Ca(NO_3)_2$, ***e***) $FeCl_3$, ***f***) LaP, ***g***) $CoCO_3$, ***h***) N_2O_4.

NOMENCLATURA DE COMPUESTOS INORGÁNICOS; MOLÉCULAS ORGÁNICAS (secciones 2.8 y 2.9)

2.61 Escriba la fórmula química para ***a***) ion clorito, ***b***) ion cloruro, ***c***) ion clorato, ***d***) ion perclorato, ***e***) ion hipoclorito.

2.62 El selenio, un elemento nutricional necesario en cantidades traza, forma compuestos análogos al azufre. Escriba el nombre de los siguientes iones: ***a***) SeO_4^{2-}, ***b***) Se^{2-}, ***c***) HSe^-, ***d***) $HSeO_3^-$.

2.63 Escriba los nombres y las cargas del catión y el anión en cada uno de los siguientes compuestos: ***a***) CaO, ***b***) Na_2SO_4, ***c***) $KClO_4$, ***d***) $Fe(NO_3)_2$, ***e***) $Cr(OH)_3$.

2.64 Escriba los nombres y las cargas del catión y el anión en cada uno de los siguientes compuestos: ***a***) CuS, ***b***) Ag_2SO_4, ***c***) $Al(ClO_3)_3$, ***d***) $Co(OH)_2$, ***e***) $PbCO_3$.

2.65 Escriba el nombre de los siguientes compuestos iónicos: ***a***) Li_2O, ***b***) $FeCl_3$, ***c***) NaClO, ***d***) $CaSO_3$, ***e***) $Cu(OH)_2$, ***f***) $Fe(NO_3)_2$, ***g***) $Ca(CH_3COO)_2$, ***h***) $Cr_2(CO_3)_3$, ***i***) K_2CrO_4, ***j***) $(NH_4)_2SO_4$.

2.66 Escriba el nombre de los siguientes compuestos iónicos: ***a***) KCN, ***b***) $NaBrO_2$, ***c***) $Sr(OH)_2$, ***d***) CoS, ***e***) $Fe_2(CO_3)_3$, ***f***) $Cr(NO_3)_3$, ***g***) $(NH_4)_2SO_3$, ***h***) NaH_2PO_4, ***i***) $KMnO_4$, ***j***) $Ag_2Cr_2O_7$.

2.67 Escriba las fórmulas químicas de los siguientes compuestos: ***a***) hidróxido de aluminio, ***b***) sulfato de potasio, ***c***) óxido de cobre(I), ***d***) nitrato de zinc, ***e***) bromuro de mercurio(II), ***f***) carbonato de hierro(III), ***g***) hipobromito de sodio.

2.68 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos iónicos: ***a***) fosfato de sodio, ***b***) nitrato de zinc, ***c***) bromato de bario, ***d***) perclorato de hierro(II), ***e***) hidrógeno carbonato de cobalto(II), ***f***) acetato de cromo(III), ***g***) dicromato de potasio.

2.69 Escriba el nombre o la fórmula química, según se requiera, de cada uno de los siguientes ácidos: ***a***) $HBrO_3$, ***b***) HBr, ***c***) H_3PO_4 ***d***) ácido hipocloroso, ***e***) ácido yódico, ***f***) ácido sulfuroso.

2.70 Escriba el nombre o la fórmula química, según se requiera, de cada uno de los siguientes ácidos: ***a***) ácido yodhídrico, ***b***) ácido clórico, ***c***) ácido nitroso, ***d***) H_2CO_3, ***e***) $HClO_4$, ***f***) CH_3COOH.

2.71 Escriba el nombre o la fórmula química, según se requiera, de cada una de las siguientes sustancias moleculares binarias: ***a***) SF_6, ***b***) IF_5, ***c***) XeO_3, ***d***) tetróxido de dinitrógeno , ***e***) cianuro de hidrógeno, ***f***) hexasulfuro de tetrafósforo.

2.72 Los óxidos de nitrógeno son componentes muy importantes en la contaminación del aire urbano. Escriba el nombre de cada uno de los siguientes compuestos: ***a***) N_2O, ***b***) NO, ***c***) NO_2, ***d***) N_2O_5, ***e***) N_2O_4.

2.73 Escriba la fórmula química de cada una de las sustancias mencionadas, de acuerdo con la siguiente descripción (consulte la segunda de forros del libro para localizar los símbolos de los elementos que no conozca). ***a***) El carbonato de zinc se puede calentar para formar óxido de zinc y dióxido de carbono. ***b***) Cuando se trata con ácido fluorhídrico, el dióxido de silicio forma tetrafluoruro de silicio y agua. ***c***) El dióxido de azufre reacciona con agua para formar ácido sulfuroso. ***d***) La sustancia trihidruro de fósforo, comúnmente llamada fosfina, es un gas tóxico. ***e***) El ácido perclórico reacciona con cadmio para formar perclorato de cadmio(II). ***f***) El bromuro de vanadio(III) es un sólido colorido.

2.74 Suponga que encuentra los siguientes enunciados durante su lectura. ¿Cuál es la fórmula de cada una de las sustancia mencionadas? ***a***) El hidrogenocarbonato de sodio se utiliza como desodorante. ***b***) El hipoclorito de calcio se emplea en algunas disoluciones blanqueadoras. ***c***) El cianuro de hidrógeno es un gas muy venenoso. ***d***) El hidróxido de magnesio se utiliza como purgante. ***e***) El fluoruro de estaño(II) se usa como aditivo de fluoruro en pastas dentales. ***f***) Cuando el sulfuro de cadmio se trata con ácido sulfúrico, se libera sulfuro de hidrógeno gaseoso.

2.75 ***a***) ¿Qué es un hidrocarburo? ***b***) El butano es el alcano que tiene una cadena de cuatro átomos de carbono. Escriba la fórmula estructural de este compuesto, y determine sus fórmulas molecular y empírica.

2.76 ***a***) ¿Qué terminación se emplea para nombrar a los alcanos? ***b***) El hexano es un alcano cuya fórmula estructural contiene todos los átomos de carbono en una cadena recta. Esquematice la fórmula estructural para este compuesto y determine sus fórmulas molecular y empírica. (*Sugerencia:* Tal vez necesite consultar la tabla 2.6).

2.77 ***a***) ¿Qué es un grupo funcional? ***b***) ¿Qué grupo funcional caracteriza a un alcohol? ***c***) Con referencia al ejercicio 2.75, escriba una fórmula estructural para el 1-butanol, el alcohol derivado del butano, realizando una sustitución en uno de los átomos de carbono.

2.78 ***a***) ¿Qué tienen en común el etano y el etanol? ***b***) ¿En qué difiere el 1-propanol del propano?

2.79 El cloropropano es un compuesto derivado del propano sustituyendo Cl por H en uno de los átomos de carbono. ***a***) Esquematice las fórmulas estructurales para los dos isómeros del cloropropano. ***b***) Sugiera nombres para estos dos compuestos.

2.80 Esquematice las fórmulas estructurales para tres isómeros del pentano, C_5H_{12}.

EJERCICIOS ADICIONALES

Estos ejercicios no están clasificados por categoría, aunque siguen aproximadamente el orden de los temas expuestos en el capítulo. No están pareados.

2.81 Suponga que un científico reproduce el experimento de las gotas de aceite que realizó Millikan, pero reporta las cargas de las gotas con una unidad inusual (e imaginaria) llamada *warmomb* (wa). El científico obtiene los siguientes datos para cuatro de las gotas:

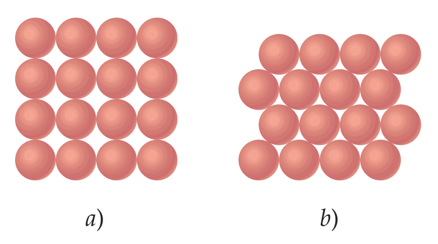
Gota	Carga calculada (wa)
A	3.84×10^{-8}
B	4.80×10^{-8}
C	2.88×10^{-8}
D	8.64×10^{-8}

a) Si todas las gotas tuvieran el mismo tamaño, ¿cuál de ellas caería con mayor lentitud a través del aparato? ***b***) A partir de estos datos, ¿cuál es la mejor opción para la carga del electrón en warmombs? ***c***) Con base en su respuesta en el inciso *b*), ¿cuántos electrones existen en cada una de las gotas? ***d***) ¿Cuál es el factor de conversión entre warmombs y coulombs?

2.82 La abundancia natural del ^3He es 0.000137%. ***a***) ¿Cuántos protones, neutrones y electrones existen en un átomo de ^3He? ***b***) De acuerdo con la suma de las masas de sus partículas subatómicas, ¿de cuál se espera que tenga mayor masa: un átomo de ^3He o un átomo de ^3H (que también se conoce como *tritio*)? ***c***) De acuerdo con su respuesta del inciso *b*), ¿cuál tendría que ser la precisión de un espectrómetro de masas que sea capaz de diferenciar entre picos debidos a $^3He^+$ y $^3H^+$?

2.83 Un cubo de oro de 1.00 cm por lado tiene una masa de 19.3 g. Un solo átomo de oro tiene una masa de 197.0 uma. ***a***) ¿Cuántos átomos de oro hay en el cubo? ***b***) A partir de la información dada, estime el diámetro en Å de un solo átomo de oro. ***c***) ¿Cuáles suposiciones hizo para llegar a la respuesta del inciso *b*)?

2.84 El diámetro de un átomo de rubidio mide 4.95 Å. Se considerarán dos formas de colocar los átomos sobre una superficie. En el arreglo A, todos los átomos están alineados para formar una rejilla cuadrada. Al arreglo B se le llama arreglo *empacado*, porque los átomos se colocan en las "depresiones" formadas por la línea previa de átomos:



a) *b*)

a) Empleando el arreglo A, ¿cuántos átomos de Rb se podrían colocar en una superficie cuadrada de 1.0 cm por lado? ***b***) ¿Cuántos átomos de Rb se podrían colocar en una superficie cuadrada de 1.0 cm por lado, según el arreglo B? ***c***) ¿Cuál es el factor de aumento en el número de átomos en la superficie al pasar del arreglo A al B? En tres dimensiones, ¿qué arreglo provocará una mayor densidad para el metal Rb?

2.85 ***a***) Suponiendo las dimensiones del núcleo y del átomo de la figura 2.11, ¿cuál es la fracción del *volumen* del átomo ocupado por el núcleo? ***b***) Considerando la masa del protón de la tabla 2.1 y suponiendo que su diámetro es 1.0×10^{-15} m, calcule la densidad de un protón en g/cm^3.

2.86 Identifique el elemento representado por cada uno de los siguientes símbolos y escriba el número de protones y neutrones en cada uno: ***a***) $^{74}_{33}X$, ***b***) $^{127}_{53}X$, ***c***) $^{152}_{63}X$, ***d***) $^{209}_{83}X$.

2.87 El elemento oxígeno tiene tres isótopos que se encuentran en la naturaleza, con 8, 9 y 10 neutrones en el núcleo, respectivamente. ***a***) Escriba los símbolos químicos completos para estos tres isótopos. ***b***) Describa las similitudes y las diferencias entre los tres tipos de átomos de oxígeno.

2.88 Utilice la ley de Coulomb, $F = kQ_1Q_2/d^2$, para calcular la fuerza eléctrica en un electrón ($Q = -1.6 \times 10^{-19}$ C) ejercida por un protón si las partículas están separadas por una distancia de 0.53×10^{-10} m. La constante k en la ley de Coulomb es 9.0×10^9 N • m^2/C^2. (La unidad abreviada N es el newton, la unidad del SI para la fuerza).

2.89 El plomo (Pb) consiste en cuatro isótopos que se presentan de manera natural, cuyas masas atómicas son 203.97302, 205.97444, 206.97587 y 207.97663 uma. Las abundancias relativas de estos cuatro isótopos son 1.4, 24.1, 22.1 y 52.4%, respectivamente. A partir de estos datos, calcule la masa atómica del plomo.

2.90 El galio (Ga) consiste en dos isótopos que se presentan de manera natural, cuyas masas son de 68.926 y 70.925 uma. ***a***) ¿Cuántos protones y neutrones hay en el núcleo de cada isótopo? Escriba el símbolo atómico completo para cada uno, indicando el número atómico y el número de masa. ***b***) La masa atómica promedio del Ga es 69.72 uma. Calcule la abundancia de cada isótopo.

2.91 Utilizando una referencia confiable como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* o http://www.webelements.com, encuentre la siguiente información acerca del níquel: ***a***) el número de isótopos conocidos, ***b***) las masas atómicas (en uma) y ***c***) las abundancias naturales de los cinco isótopos más abundantes.

2.92 Existen dos tipos de isótopos para el átomo de bromo. En condiciones normales, este elemento consiste en moléculas de Br_2, y la masa de una molécula de Br_2 es la suma de las masas de los dos átomos en la molécula. El espectro de masas de Br_2 consta de tres picos:

Masa (uma)	Tamaño relativo
157.836	0.2569
159.834	0.4999
161.832	0.2431

a) ¿Cuál es el origen de cada pico? (Es decir, ¿a cuál isótopo corresponde?). ***b***) ¿Cuál es la masa de cada isótopo? ***c***) Determine la masa molecular promedio de una molécula de Br_2. ***d***) Determine la masa atómica promedio de un átomo de bromo. ***e***) Calcule las abundancias de los dos isótopos.

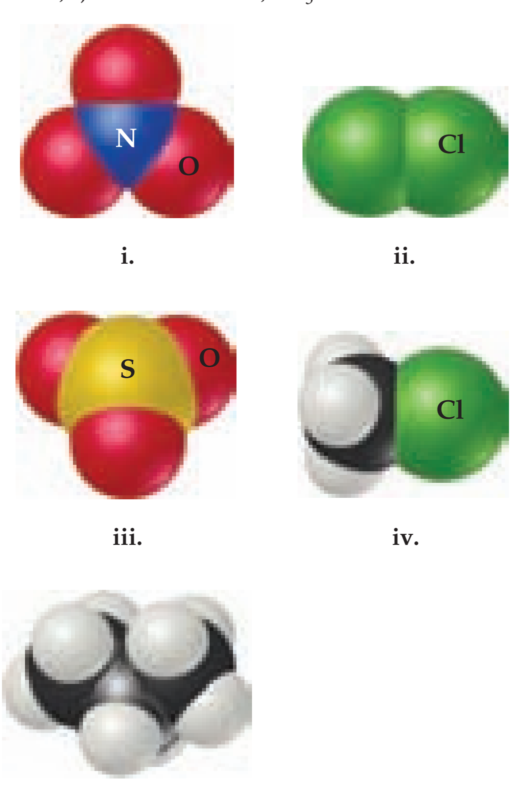
2.93 En la espectrometría de masas es común suponer que la masa de un catión es igual a la del átomo del que proviene. ***a***) Utilizando los datos de la tabla 2.1, determine el número de cifras significativas que deben reportarse para que la diferencia entre las masas de ^1H y $^1H^+$ sea significativa. ***b***) ¿Qué porcentaje de la masa de un átomo de ^1H representa el electrón?

2.94 De la siguiente lista de elementos, Ar, H, Ga, Al, Ca, Br, Ge, K y O, elija el más adecuado para cada descripción. Utilice cada elemento solo una vez: ***a***) un metal alcalino, ***b***) un metal alcalinotérreo, ***c***) un gas noble, ***d***) un halógeno, ***e***) un metaloide, ***f***) un no metal ubicado en el grupo 1A, ***g***) un metal que forma un ion 3+, ***h***) un no metal que forma un ion 2−, ***i***) un elemento similar al aluminio.

2.95 Los primeros átomos de seaborgio (Sg) se identificaron en 1974. El isótopo de vida más prolongada del Sg tiene el número de masa 266. ***a***) ¿Cuántos protones, electrones y neutrones hay en un átomo de ^{266}Sg? ***b***) Los átomos de Sg son muy inestables y, por lo tanto, es muy difícil estudiar las propiedades de este elemento. Según la posición del Sg en la tabla periódica, ¿qué elemento es el más similar en cuanto a propiedades químicas?

2.96 La explosión de una bomba atómica libera muchos isótopos radiactivos, incluyendo estroncio-90. Considerando la ubicación del estroncio en la tabla periódica, proponga una razón de por qué este isótopo es particularmente perjudicial para los humanos.

2.97 A partir de las estructuras moleculares que se ilustran, identifique la que corresponde a cada una de las siguientes especies: ***a***) cloro gaseoso, ***b***) propano, ***c***) ion nitrato, ***d***) trióxido de azufre, ***e***) cloruro de metilo, CH_3Cl.



2.98 Escriba el nombre de cada uno de los siguientes óxidos. Suponiendo que los compuestos son iónicos, ¿qué carga está asociada al elemento metálico en cada caso? ***a***) NiO, ***b***) MnO_2, ***c***) Cr_2O_3, ***d***) MoO_3.

2.99 Llene los espacios en la siguiente tabla:

Catión	Anión	Fórmula	Nombre
			Óxido de litio
Fe^{2+}	PO_4^{3-}		
		$Al_2(SO_4)_3$	
			Nitrato de cobre(II)
Cr^{3+}	I^-		
		$MnClO_2$	
			Carbonato de amonio
			Perclorato de zinc

2.100 La fórmula molecular del ácido yódico es HIO_3. Escriba las fórmulas de los siguientes: ***a***) el anión yodato, ***b***) el anión peryodato, ***c***) el anión hipoyodito, ***d***) el ácido hipoyodoso, ***e***) el ácido peryódico.

2.101 Con frecuencia, los elementos de un mismo grupo de la tabla periódica forman oxianiones con la misma fórmula general. A los aniones también se les nombra de manera similar. De acuerdo con estas mismas observaciones, sugiera la fórmula química o el nombre, según se requiera, para cada uno de los siguientes iones: ***a***) BrO_4^-, ***b***) SeO_3^{2-}, ***c***) ion arsenato, ***d***) ion hidrógeno telurato.

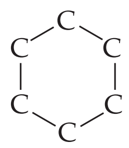
2.102 El ácido carbónico se presenta en bebidas carbonatadas. Cuando reacciona con hidróxido de litio, produce carbonato de litio. El carbonato de litio se emplea para tratar la depresión y el trastorno bipolar. Escriba las fórmulas químicas del ácido carbónico, el hidróxido de litio y el carbonato de litio.

2.103 Escriba los nombres químicos para cada uno de los siguientes compuestos conocidos: ***a***) NaCl (sal de mesa), ***b***) $NaHCO_3$ (polvo para hornear), ***c***) NaOCl (en muchos blanqueadores), ***d***) NaOH (sosa cáustica), ***e***) $(NH_4)_2CO_3$ (sales aromáticas), ***f***) $CaSO_4$ (yeso de París).

2.104 Muchas sustancias conocidas tienen nombres comunes no sistemáticos. Para cada uno de los siguientes, escriba el nombre sistemático correcto: ***a***) sal nitro, KNO_3; ***b***) sosa comercial, Na_2CO_3; ***c***) cal viva, CaO; ***d***) ácido muriático, HCl; ***e***) sales de Epsom, $MgSO_4$; ***f***) leche de magnesia, $Mg(OH)_2$.

2.105 Muchos iones y compuestos tienen nombres muy similares, y existen muchas posibilidades de confundirlos. Escriba las fórmulas químicas correctas para distinguir entre ***a***) sulfuro de calcio e hidrogenosulfuro de calcio, ***b***) ácido bromhídrico y ácido brómico, ***c***) nitruro de aluminio y nitrito de aluminio, ***d***) óxido de hierro(II) y óxido de hierro(III), ***e***) amoniaco y ion amonio, ***f***) sulfito de potasio y bisulfito de potasio, ***g***) cloruro mercuroso y cloruro mercúrico, ***h***) ácido clórico y ácido perclórico.

2.106 El compuesto *ciclohexano* es un alcano en el que los seis átomos de carbono forman un anillo. La fórmula estructural parcial del compuesto es la siguiente:



a) Complete la fórmula estructural del ciclohexano. ***b***) ¿La fórmula molecular para el ciclohexano es la misma que para el *n*-hexano, en el cual los átomos de carbono se encuentran en línea recta? Si es posible, comente cuál es la fuente de alguna de las diferencias. ***c***) Proponga una fórmula estructural para el *ciclohexanol*, el alcohol derivado del ciclohexano.

A CONTINUACIÓN...

3.1 ECUACIONES QUÍMICAS
Comenzaremos por considerar cómo podemos utilizar las fórmulas químicas para escribir ecuaciones que representen reacciones químicas.

3.2 ALGUNOS PATRONES SENCILLOS DE REACTIVIDAD QUÍMICA
Después analizaremos algunas reacciones químicas sencillas: *reacciones de combinación*, *de descomposición* y *de combustión*.

3.3 MASAS FÓRMULA
Veremos cómo obtener información cuantitativa de las fórmulas químicas a través de sus *masas fórmula*.

3.4 EL NÚMERO DE AVOGADRO Y EL MOL
Utilizaremos las fórmulas químicas para relacionar las masas de las sustancias con el número de átomos, moléculas o iones contenidos en estas, una relación que nos lleva al importante y crucial concepto de *mol*. Un *mol* es 6.022×10^{23} objetos (átomos, moléculas, iones, etcétera).

3.5 FÓRMULAS EMPÍRICAS A PARTIR DEL ANÁLISIS
Aplicaremos el concepto de mol para determinar fórmulas químicas a partir de las masas de cada elemento en una cantidad dada de un compuesto.



UN CERILLO ENCENDIDO. El calor y la flama son evidencia visible de una reacción química. Entre las primeras reacciones químicas que se estudiaron sistemáticamente destacaban las reacciones de combustión.

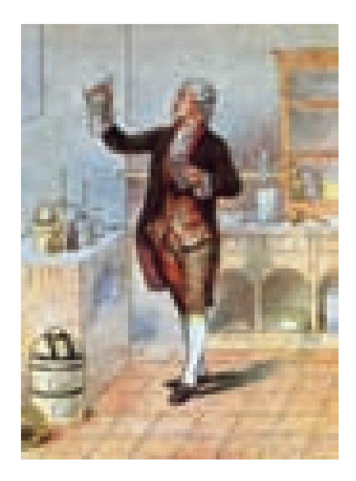
3.6 INFORMACIÓN CUANTITATIVA A PARTIR DE ECUACIONES BALANCEADAS
Utilizaremos la información cuantitativa inherente en las fórmulas y ecuaciones químicas junto con el concepto de mol para predecir la cantidad de las sustancias que se consumen o se producen en las reacciones químicas.

3.7 REACTIVOS LIMITANTES
Reconoceremos que en una reacción química es posible que uno de los reactivos se consuma antes que los otros. Se trata del *reactivo limitante*. Cuando esto sucede, la reacción se detiene y parte de las materias iniciales en exceso permanecen sin reaccionar.

ESTEQUIOMETRÍA: CÁLCULOS CON FÓRMULAS Y ECUACIONES QUÍMICAS

SI SE VIERTE VINAGRE EN UN vaso de agua que contiene bicarbonato de sodio, se forman burbujas. Podemos encender un cerillo y, con su flama, encender una vela. Al calentar azúcar en un recipiente, observamos que esta se torna café (se carameliza). Las burbujas, la flama y el cambio de color son evidencia visual de que algo sucede.

Para un ojo experimentado, estos cambios visuales indican un cambio químico, o una reacción química. Algunos cambios químicos son sencillos; otros son complejos. Algunos son drásticos; otros, muy sutiles. Incluso mientras usted lee este capítulo, dentro de su cuerpo ocurren cambios químicos. Por ejemplo, los cambios que ocurren en sus ojos y su cerebro le permiten leer estas palabras y pensar en ellas. Aunque tales cambios químicos no son tan evidentes como lo que vemos en el laboratorio, los cambios químicos que tienen



▲ **FIGURA 3.1 Antoine Lavoisier (1734–1794).** La carrera científica de Lavoisier, quien llevó a cabo muchos estudios importantes sobre reacciones de combustión, se vio interrumpida por la Revolución Francesa. Fue decapitado en 1794, durante el Reinado del Terror. Generalmente se le considera el padre de la química moderna, porque realizó experimentos cuidadosamente controlados y empleó mediciones cuantitativas.

lugar en el cuerpo humano son importantes porque nos permiten realizar todas nuestras funciones.

En este capítulo comenzaremos a explorar algunos aspectos importantes de los cambios químicos. Nos enfocaremos tanto en el uso de fórmulas químicas para representar las reacciones, como en la información cuantitativa que podemos obtener acerca de la cantidad de sustancias implicadas en las reacciones. La **estequiometría** es el área de estudio que examina la cantidad de sustancias que se consumen y se producen en las reacciones químicas. El término se deriva del griego *stoicheion* (elemento) y *metron* (medida). La estequiometría nos brinda un conjunto indispensable de herramientas que se emplean mucho en química, incluyendo diversas aplicaciones como medir la concentración del ozono en la atmósfera y evaluar diferentes procesos para convertir carbón en combustibles gaseosos.

La estequiometría se basa en la comprensión de las masas atómicas (Sección 2.4), de las fórmulas químicas y de la ley de la conservación de la masa. (Sección 2.1) El científico francés, miembro de la nobleza, Antoine Lavoisier (◄ **FIGURA 3.1**) descubrió esta importante ley de la química a finales del siglo XVIII. Lavoisier estableció la ley de esta elocuente manera: “Podemos expresarla como un axioma indiscutible que establece que en todas las operaciones del arte y la naturaleza, nada se crea; existe una cantidad igual de materia tanto antes como después del experimento. De este principio depende todo el arte de realizar experimentos químicos”. Con el advenimiento de la teoría atómica de Dalton, los químicos comprendieron las bases de esta ley: *los átomos no se crean ni se destruyen durante una reacción química*. Los cambios que ocurren durante cualquier reacción simplemente reordenan los átomos. La misma colección de átomos está presente tanto antes como después de la reacción.

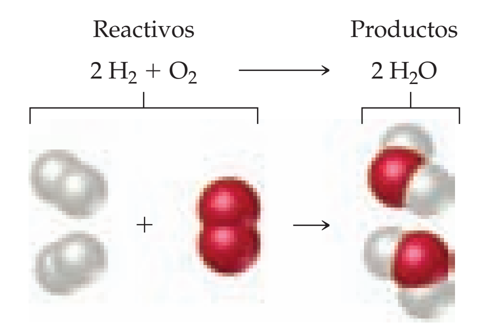
3.1 ECUACIONES QUÍMICAS

Representamos las reacciones químicas por medio de **ecuaciones químicas**. Cuando arde el hidrógeno gaseoso (H_2), por ejemplo, este reacciona con el oxígeno del aire (O_2) para formar agua (H_2O). Escribimos la ecuación química para esta reacción de la siguiente forma:

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O \qquad [3.1]$$

Leemos el signo + como “reacciona con”, y la flecha como “produce”. Las fórmulas químicas a la izquierda de la flecha representan las sustancias de inicio, designadas como **reactivos**. Las fórmulas químicas a la derecha de la flecha representan las sustancias producidas en la reacción, denominadas **productos**. Los números que preceden a las fórmulas, los *coeficientes*, indican el número relativo de moléculas de cada tipo implicadas en la reacción. (Al igual que en las ecuaciones algebraicas, *el coeficiente 1 generalmente se omite*).

Puesto que los átomos no se crean ni se destruyen en ninguna reacción, una ecuación química debe tener un número igual de átomos de cada elemento en cada lado de la flecha. Cuando se cumple esta condición, la ecuación está *balanceada*. En el lado derecho de la ecuación 3.1, por ejemplo, hay dos moléculas de H_2O, cada una formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno (◄ **FIGURA 3.2**). Por lo tanto, 2 H_2O (que se lee “dos moléculas de agua”) contienen $2 \times 2 = 4$ átomos de H, y $2 \times 1 = 2$ átomos de O. Observe que *el número de átomos se obtiene multiplicando cada subíndice en una fórmula química por el coeficiente de la fórmula*. Como hay cuatro átomos de H y dos de O en cada lado de la ecuación, la ecuación está balanceada.



▲ **FIGURA 3.2 Una ecuación química balanceada.**

PIÉNSELO UN POCO

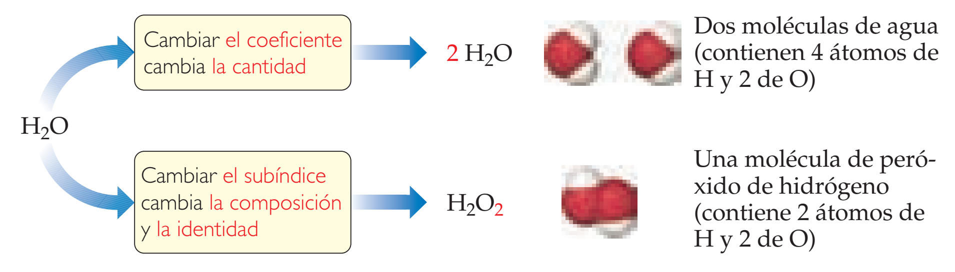
¿Cuántos átomos de Mg, O y H se representan por la notación 3 $Mg(OH)_2$?

Balanceo de ecuaciones

Una vez que conocemos las fórmulas de los reactivos y productos de una reacción, podemos escribir una ecuación no balanceada. Después balanceamos la ecuación determinando los coeficientes que proporcionan números iguales de cada tipo de átomo en los dos lados de la ecuación. En la mayoría de los casos, una ecuación balanceada deberá tener los coeficientes con los números enteros más pequeños posibles.

IMAGINE

¿Cuál es la diferencia en el conteo de átomos entre la notación CO_2 y la notación 2 CO?



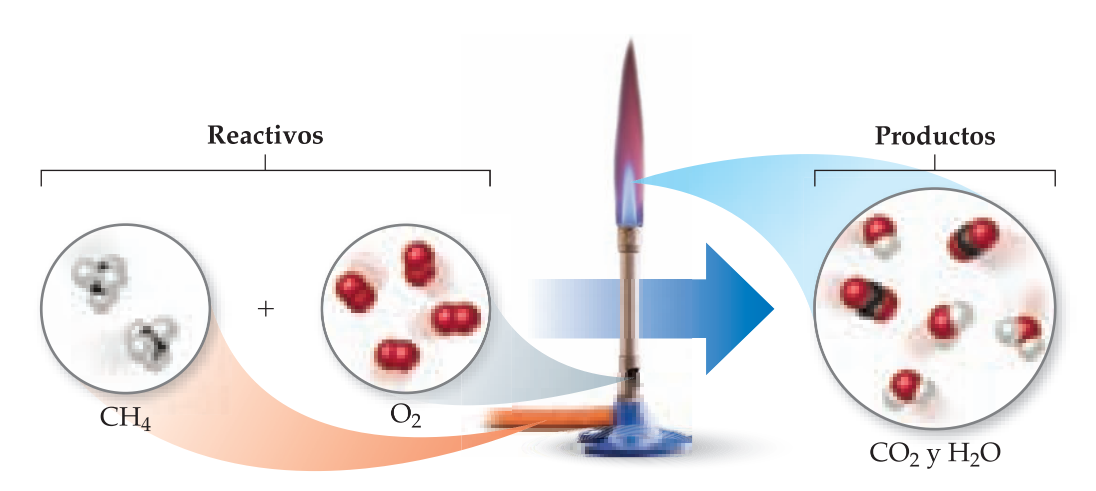
▲ **FIGURA 3.3 Diferencia entre cambiar un subíndice y cambiar un coeficiente en una ecuación química.**

Para balancear una ecuación, es necesario comprender la diferencia entre un coeficiente y un subíndice. Como se muestra en la ▲ **FIGURA 3.3**, al cambiar un subíndice en una fórmula —por ejemplo, de H_2O a H_2O_2— se modifica la identidad de la sustancia. La sustancia H_2O_2, peróxido de hidrógeno, es muy diferente de la sustancia H_2O, agua. *Jamás cambie los subíndices cuando balancee una ecuación*. Por otro lado, colocar un coeficiente antes de una fórmula solo modifica la *cantidad* de la sustancia y no su *identidad*. Por lo tanto, 2 H_2O significa dos moléculas de agua, 3 H_2O significa tres moléculas de agua, y así sucesivamente.

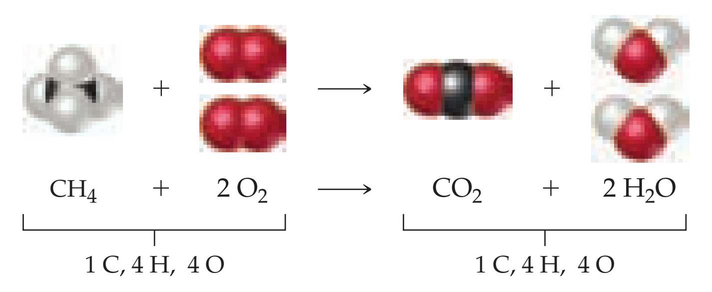
Para ilustrar el proceso de balancear una ecuación, considere la reacción que ocurre cuando el metano (CH_4), el principal componente del gas natural, arde en presencia de aire para producir dióxido de carbono gaseoso (CO_2) y vapor de agua (H_2O) (▼ **FIGURA 3.4**). Ambos productos contienen átomos de oxígeno que provienen del O_2 del aire. Por lo tanto, el O_2 es un reactivo, y la ecuación sin balancear es

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad \text{(no balanceada)} \qquad [3.2]$$

Por lo general, es mejor balancear primero los elementos que están presentes en el menor número de fórmulas químicas en la ecuación. En nuestro ejemplo, C se presenta en un solo reactivo (CH_4) y en un producto (CO_2). Lo mismo es cierto para H (CH_4 y H_2O). Observe, sin embargo, que O se presenta en un reactivo (O_2) y dos productos (CO_2 y H_2O). Así que comenzamos con C. Debido a que una molécula de CH_4 contiene el mismo número de átomos de C (uno) que una molécula de CO_2, los coeficientes para estas sustancias *deben* ser iguales en la ecuación balanceada. Por lo tanto, comenzamos eligiendo el coeficiente 1 (que se omite) tanto para CH_4 como para CO_2.



▲ **FIGURA 3.4 El metano reacciona con oxígeno en un mechero de Bunsen.**



▲ **FIGURA 3.5 Ecuación química balanceada para la combustión de CH_4.**

Ahora nos enfocaremos en el H. Como una molécula de CH_4 contiene cuatro átomos de H, y H_2O contiene dos átomos de H, balanceamos los átomos de H colocando un coeficiente 2 antes de H_2O. Así, tendremos cuatro átomos de H en cada lado de la ecuación:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O \quad \text{(no balanceada)} \qquad [3.3]$$

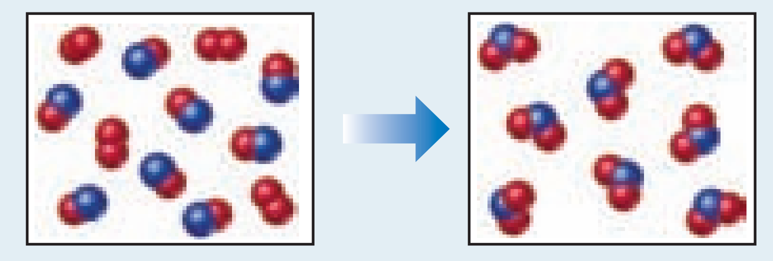
Finalmente, un coeficiente 2 enfrente de O_2 balancea la ecuación para darnos cuatro átomos de O de cada lado (2×2 en el lado izquierdo, $2 + 2 \times 1$ en el lado derecho):

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O \quad \text{(balanceada)} \qquad [3.4]$$

La vista molecular de la ecuación balanceada se presenta en la ◄ **FIGURA 3.5**.

EJERCICIO RESUELTO 3.1 Interpretación y balanceo de ecuaciones químicas

El siguiente diagrama representa una reacción química en la que las esferas rojas representan átomos de oxígeno y las azules, átomos de nitrógeno. ***a***) Escriba las fórmulas químicas de los reactivos y productos. ***b***) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. ***c***) ¿El diagrama es congruente con la ley de la conservación de la masa?



SOLUCIÓN

a) El cuadro izquierdo, que representa a los reactivos, contiene dos tipos de moléculas: aquellas formadas por dos átomos de oxígeno (O_2) y las formadas por un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno (NO). El cuadro derecho, que representa a los productos, solo contiene moléculas formadas por un átomo de nitrógeno y dos átomos de oxígeno (NO_2).

b) La ecuación química no balanceada es

$$O_2 + NO \longrightarrow NO_2 \quad \text{(no balanceada)}$$

Un inventario de los átomos de cada lado de la ecuación indica que hay un N y tres O a la izquierda de la flecha, y un N y dos O a la derecha. Para balancear el O debemos aumentar el número de átomos de O a la derecha, manteniendo iguales los coeficientes para el NO y NO_2. A veces tenemos que ir y venir varias veces de un lado de la ecuación al otro, cambiando coeficientes, primero de un lado de la ecuación y luego del otro, hasta que quede balanceada. En este caso, se puede aumentar el número de átomos de O colocando el coeficiente 2 delante de NO_2:

$$O_2 + NO \longrightarrow 2\,NO_2 \quad \text{(no balanceada)}$$

Esto da dos átomos de N y cuatro átomos de O del lado derecho, por lo que vamos de nuevo al lado izquierdo. Colocar el coeficiente 2 delante de NO balancea tanto el N como el O:

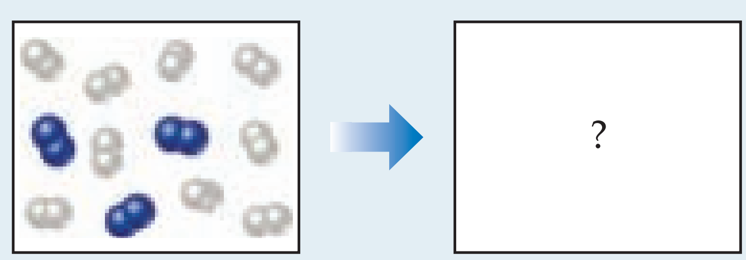
$$\underbrace{O_2 + 2\,NO}_{2\,N,\ 4\,O} \longrightarrow \underbrace{2\,NO_2}_{2\,N,\ 4\,O} \text{ (balanceada)}$$

c) La caja de reactivos contiene cuatro O_2 y ocho NO. Entonces, la relación molecular es un O_2 por cada dos NO, tal como requiere la ecuación balanceada. El cuadro de productos contiene ocho moléculas de NO_2, lo que significa que el número de moléculas producidas de NO_2 es igual al número de moléculas de NO reactivas, como requiere la ecuación balanceada.

Hay ocho átomos de N en las ocho moléculas de NO en el cuadro de reactivos. También hay $4 \times 2 = 8$ átomos de O en las moléculas de O_2, y ocho átomos de O en las moléculas de NO, dando un total de 16 átomos de O. En el cuadro de productos, encontramos ocho átomos de N y $8 \times 2 = 16$ átomos de O en las ocho moléculas de NO_2. Puesto que hay igual número de átomos de N y de O en ambos cuadros, el diagrama es congruente con la ley de la conservación de la masa.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

En el siguiente diagrama, las esferas blancas representan átomos de hidrógeno, y las azules representan átomos de nitrógeno.



Para que sea congruente con la ley de la conservación de la masa, ¿cuántas moléculas de NH_3 deberán mostrarse en el cuadro derecho (el de los productos)?

Respuesta: Seis moléculas de NH_3.

Indicación sobre el estado de los reactivos y los productos

Los símbolos que indican el estado físico de cada reactivo y cada producto a menudo se muestran en las ecuaciones químicas. Utilizamos los símbolos (*g*), (*l*), (*s*) y (*ac*), para gases, líquidos, sólidos y disoluciones acuosas (agua), respectivamente. Por lo tanto, la ecuación 3.4 se escribe como

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad [3.5]$$

Algunas veces las condiciones en las que ocurre la reacción se indican por arriba o por debajo de la flecha de reacción. El símbolo Δ (la letra griega mayúscula delta) con frecuencia se coloca sobre la flecha para indicar una adición de calor.

EJERCICIO RESUELTO 3.2 Balanceo de ecuaciones químicas

Balancee esta ecuación

$$Na(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$$

SOLUCIÓN

Comenzamos contando cada tipo de átomo en ambos lados de la flecha. Hay un Na, un O y dos H en el lado izquierdo, y un Na, un O y tres H en el derecho. Para aumentar el número de átomos de H del lado izquierdo, intentemos escribiendo el coeficiente 2 antes del H_2O:

$$Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$$

Si comenzamos de este modo no balanceamos el H, pero sí incrementamos el número de átomos de H reactivos, lo cual se debe hacer. (Si agregamos el coeficiente 2 en H_2O, desbalanceamos el O, pero nos encargaremos de ello después de balancear el H). Ahora que tenemos 2 H_2O del lado izquierdo, podemos balancear el H si colocamos el coeficiente 2 antes del NaOH:

$$Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(ac) + H_2(g)$$

Balancear el H de esta forma nos lleva a balancear el O. Pero ahora el Na está desbalanceado con un Na a la izquierda y dos a la derecha. Para volver a balancear el Na, colocamos el coeficiente 2 antes del reactivo:

$$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(ac) + H_2(g)$$

Ahora tenemos dos átomos de Na, cuatro átomos de H, y dos átomos de O de cada lado. La ecuación está balanceada.

Comentario Observe que nos movimos hacia atrás y hacia delante anteponiendo un coeficiente al H_2O, luego al NaOH, y por último al Na. Al balancear ecuaciones, con frecuencia nos encontramos siguiendo este patrón de ir y venir de un lado al otro de la flecha, anteponiendo coeficientes primero en una fórmula de un lado y luego en una fórmula del otro, hasta que la ecuación queda balanceada. Siempre podrá decir que balanceó correctamente su ecuación, si verifica que el número de átomos de cada elemento es el mismo en ambos lados de la flecha.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Balancee las siguientes ecuaciones encontrando los coeficientes que faltan:

a) __ $Fe(s)$ + __ $O_2(g) \longrightarrow$ __ $Fe_2O_3(s)$

b) __ $C_2H_4(g)$ + __ $O_2(g) \longrightarrow$ __ $CO_2(g)$ + __ $H_2O(g)$

c) __ $Al(s)$ + __ $HCl(ac) \longrightarrow$ __ $AlCl_3(ac)$ + __ $H_2(g)$

Respuestas: ***a***) 4, 3, 2; ***b***) 1, 3, 2, 2; ***c***) 2, 6, 2, 3

3.2 ALGUNOS PATRONES SENCILLOS DE REACTIVIDAD QUÍMICA

En esta sección analizaremos tres tipos de reacciones sencillas que se encontrarán con frecuencia a lo largo de este capítulo: de combinación, de descomposición y de combustión. Nuestra primera razón para analizar estas reacciones es conocer mejor las reacciones químicas y sus ecuaciones balanceadas. La segunda razón es considerar cómo podríamos predecir los productos de algunas de estas reacciones si solo conocemos sus reactivos. La clave para predecir los productos formados mediante una combinación dada de reactivos es reconocer los patrones generales de reactividad química. Reconocer un patrón de reactividad para un tipo de sustancias le dará una idea mucho más amplia de la situación que si solo memoriza una gran cantidad de reacciones no relacionadas.

Reacciones de combinación y descomposición

En las **reacciones de combinación,** dos o más sustancias reaccionan para formar un producto (▼ **TABLA 3.1**). Por ejemplo, el magnesio metálico arde de manera brillante en el aire para producir óxido de magnesio (▼ **FIGURA 3.6**):

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s) \qquad [3.6]$$

Esta reacción se utiliza para producir la flama brillante generada por bengalas y algunos fuegos artificiales.

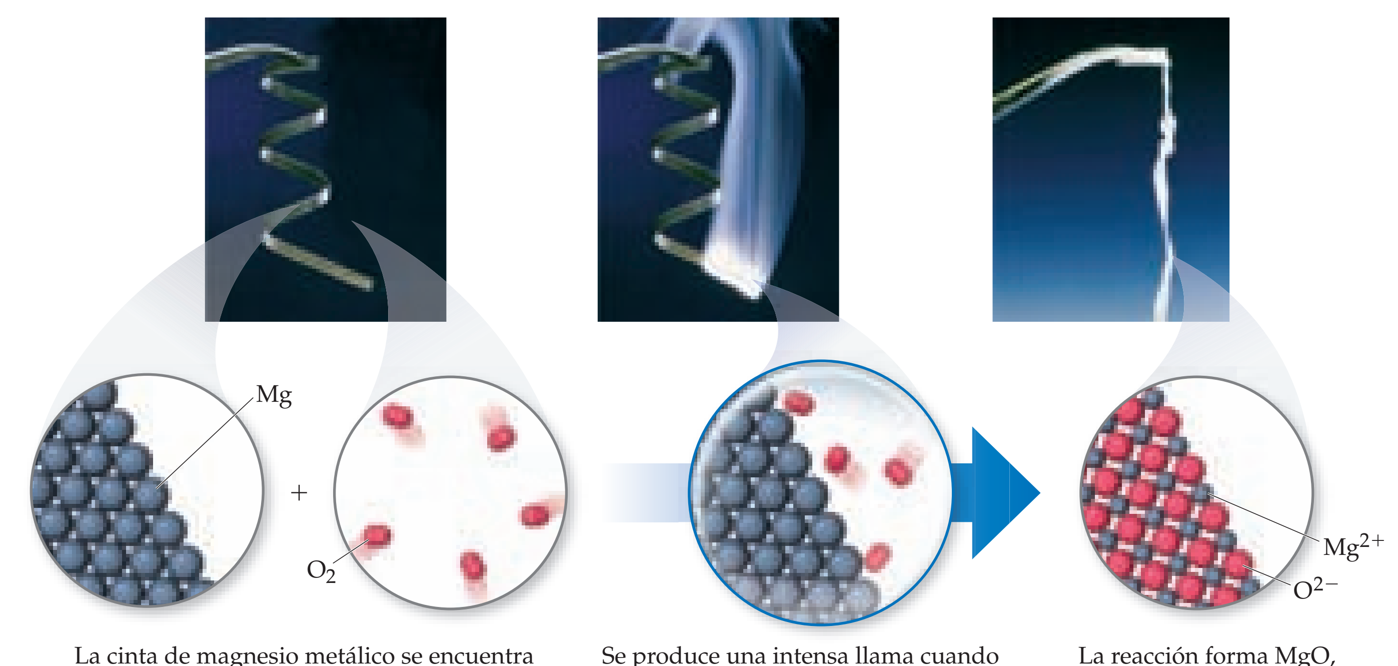
Una reacción de combinación entre un metal y un no metal, como en la ecuación 3.6, produce un sólido iónico. Recuerde que la fórmula de un compuesto iónico puede determinarse a partir de las cargas de sus iones. (Sección 2.7) Cuando el magnesio reacciona con oxígeno, el magnesio pierde dos electrones y forma el ion magnesio, Mg^{2+}. El oxígeno gana los dos electrones y forma el ion óxido, O^{2-}. Entonces, el producto de la reacción es MgO.

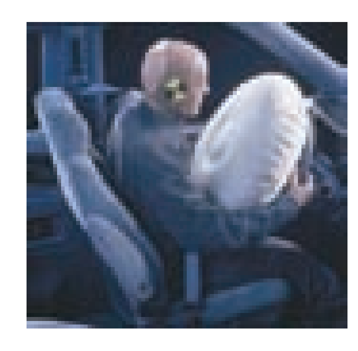
El lector debe ser capaz de reconocer cuando se encuentra ante una reacción de combinación y de predecir los productos cuando los reactivos son un metal y un no metal.

TABLA 3.1 • Reacciones de combinación y descomposición

Reacciones de combinación	
$A + B \longrightarrow C$ $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$ $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$	Dos o más reactivos se combinan para formar un solo producto. Muchos elementos reaccionan entre sí de esta manera para formar compuestos.
Reacciones de descomposición	
$C \longrightarrow A + B$ $2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$ $PbCO_3(s) \longrightarrow PbO(s) + CO_2(g)$ $Cu(OH)_2(s) \longrightarrow CuO(s) + H_2O(l)$	Un solo reactivo se separa para formar dos o más sustancias. Muchos compuestos reaccionan de esta forma cuando se calientan.

▼ **FIGURA 3.6 Combustión de magnesio metálico en el aire, una reacción de combinación.**





▲ **FIGURA 3.7 La descomposición de la azida de sodio, $NaN_3(s)$, se utiliza para inflar las bolsas de aire de los automóviles.**

PIÉNSELO UN POCO

Cuando el Na y el S experimentan una reacción de combinación, ¿cuál es la fórmula química del producto?

En una **reacción de descomposición**, una sustancia experimenta una reacción para producir dos o más sustancias (tabla 3.1). Por ejemplo, muchos carbonatos metálicos, cuando se calientan, se descomponen para formar óxidos metálicos y dióxido de carbono:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g) \quad [3.7]$$

La descomposición de $CaCO_3$ es un proceso comercial importante. La piedra caliza o las conchas marinas, que son básicamente $CaCO_3$, se calientan para producir CaO, el cual se conoce como cal viva o simplemente como cal. Cada año se utilizan alrededor de 2×10^{10} kg (20 millones de toneladas) de CaO en Estados Unidos, principalmente para fabricar vidrio, obtener hierro de sus minerales y fabricar morteros para unir ladrillos.

La descomposición de azida de sodio (NaN_3) rápidamente libera $N_2(g)$, por lo que esta reacción se utiliza para inflar las bolsas de aire de seguridad de los automóviles (▶ **FIGURA 3.7**):

$$2\ NaN_3(s) \longrightarrow 2\ Na(s) + 3\ N_2(g) \quad [3.8]$$

El sistema está diseñado de modo que un impacto cause el encendido de una cápsula detonadora, la cual, a la vez, ocasiona que el NaN_3 se descomponga explosivamente. Una pequeña cantidad de NaN_3 (aproximadamente 100 g) forma una gran cantidad de gas (alrededor de 50 L).

EJERCICIO RESUELTO 3.3 Escriba ecuaciones balanceadas para reacciones de combinación y descomposición

Escriba ecuaciones balanceadas para: ***a***) la reacción de combinación entre el litio metálico y el flúor gaseoso, y ***b***) la reacción de descomposición que ocurre cuando se calienta carbonato de bario sólido (se forman dos productos: un sólido y un gas).

SOLUCIÓN

a) Con excepción del mercurio, todos los metales son sólidos a temperatura ambiente. El flúor se presenta como una molécula diatómica. Entonces, los reactivos son $Li(s)$ y $F_2(g)$. El producto estará formado por un metal y un no metal, por lo que esperamos que sea un sólido iónico. Los iones litio tienen una carga 1+, Li^+, mientras que los iones fluoruro tienen una carga 1−, F^-. Por lo tanto, la fórmula química del producto es LiF. La ecuación química balanceada es

$$2\ Li(s) + F_2(g) \longrightarrow 2\ LiF(s)$$

b) La fórmula química del carbonato de bario es $BaCO_3$. Como vimos en el texto, muchos carbonatos metálicos se descomponen al calentarse para formar óxidos metálicos y dióxido de carbono. Por ejemplo, en la ecuación 3.7, el $CaCO_3$ se descompone para formar CaO y CO_2. Entonces, esperaríamos que el $BaCO_3$ se descomponga para formar BaO y CO_2. El bario y el calcio se encuentran en el grupo 2A de la tabla periódica, lo que también sugiere que reaccionan de la misma forma:

$$BaCO_3(s) \longrightarrow BaO(s) + CO_2(g)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba las ecuaciones balanceadas para las siguientes reacciones: ***a***) el sulfato de mercurio(II) sólido se descompone en sus elementos constituyentes cuando se calienta, y ***b***) el aluminio metálico se combina con el oxígeno del aire.

Respuestas: ***a***) $HgS(s) \longrightarrow Hg(l) + S(s)$, ***b***) $4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Al_2O_3(s)$

Reacciones de combustión

Las **reacciones de combustión** son reacciones rápidas que producen una flama. La mayoría de las reacciones de combustión que observamos implican al O_2 del aire como un reactivo. La ecuación 3.5 ilustra un tipo general de reacciones que implican la combustión, o quema, de hidrocarburos (compuestos que solo contienen carbono e hidrógeno, como el CH_4 y el C_2H_4). (Sección 2.9)

Cuando los hidrocarburos se queman en aire, reaccionan con O_2 para formar CO_2 y H_2O.* El número de moléculas de O_2 requerido y el número de moléculas de CO_2 y H_2O formado

*Cuando hay una cantidad insuficiente de O_2 presente, se producirá monóxido de carbono (CO) además de CO_2; a esto se le llama combustión incompleta. Si la cantidad de O_2 es muy limitada, se producirán partículas finas de carbono, conocidas como hollín. La combustión completa solo produce CO_2 y H_2O. A menos que se especifique lo contrario, siempre usaremos el término combustión para indicar una combustión completa.



IMAGINE

¿En qué se parecen las reacciones en las figuras 3.4 y 3.8?



▲ **FIGURA 3.8** **El propano arde en aire.** El propano líquido en el tanque, C_3H_8, se evapora y se mezcla con el aire conforme escapa por la boquilla. La reacción de combustión de C_3H_8 y O_2 produce una flama azul.

dependen de la composición del hidrocarburo, que actúa como el combustible de la reacción. Por ejemplo, la combustión del propano (C_3H_8, ◀ **FIGURA 3.8**), un gas utilizado para cocinar y en la calefacción, se describe con la siguiente ecuación:

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g) \qquad [3.9]$$

El estado del agua en esta reacción, $H_2O(g)$ o $H_2O(l)$, depende de las condiciones de la reacción. El vapor de agua, $H_2O(g)$, se forma a alta temperatura en un recipiente abierto.

La combustión de los derivados de hidrocarburos que contienen oxígeno, como el CH_3OH, también produce CO_2 y H_2O. La regla de que los hidrocarburos y los derivados relacionados que contienen oxígeno forman CO_2 y H_2O cuando se queman resume el comportamiento de alrededor de 3 millones de compuestos. Muchas sustancias que nuestro cuerpo utiliza como fuentes de energía, como el azúcar glucosa ($C_6H_{12}O_6$), reaccionan con O_2 para formar CO_2 y H_2O. Sin embargo, en nuestro cuerpo, las reacciones se efectúan en una serie de etapas intermedias a la temperatura corporal. Estas reacciones que implican etapas intermedias se describen como *reacciones de oxidación* en lugar de reacciones de combustión.

EJERCICIO RESUELTO 3.4 **Escriba ecuaciones balanceadas para reacciones de combustión**

Escriba la ecuación balanceada para la reacción que ocurre cuando el metanol, $CH_3OH(l)$, se quema en aire.

SOLUCIÓN

Cuando cualquier compuesto que contiene C, H y O se quema, reacciona con el $O_2(g)$ del aire para producir $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$. Por lo tanto, la ecuación no balanceada es

$$CH_3OH(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$$

Los átomos de C están balanceados con un carbono a cada lado de la flecha. Como el CH_3OH tiene cuatro átomos de H, colocamos el coeficiente 2 antes del H_2O para balancear los átomos de H:

$$CH_3OH(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

Al añadir el coeficiente, balanceamos el H pero obtenemos cuatro átomos de O en los productos. Ya que solo hay tres átomos de O en los reactivos, aún no terminamos. Podemos colocar el coeficiente fraccionario $\frac{3}{2}$ antes del O_2 para obtener un total de cuatro átomos de O en los reactivos ($\frac{3}{2} \times 2 = 3$ átomos de O en $\frac{3}{2}$ de O_2):

$$CH_3OH(l) + \tfrac{3}{2}\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

Aunque la ecuación está balanceada, no se encuentra en su forma más convencional, ya que contiene un coeficiente fraccionario. Sin embargo, al multiplicar por 2, eliminaremos la fracción manteniendo la ecuación balanceada:

$$2\,CH_3OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación balanceada para la reacción que ocurre cuando el etanol, $C_2H_5OH(l)$, se quema en aire.

Respuesta: $C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$

3.3 MASAS FÓRMULA

Las fórmulas y ecuaciones químicas tienen un significado *cuantitativo*, pues los subíndices de las fórmulas y los coeficientes de las ecuaciones representan cantidades precisas. La fórmula H_2O indica que una molécula de esta sustancia (agua) contiene exactamente dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno. De forma similar, los coeficientes de una ecuación química balanceada indican las cantidades relativas de reactivos y productos. Pero, ¿cómo relacionamos el número de átomos o de moléculas con las cantidades que medimos en el laboratorio? Aunque no podemos contar directamente átomos ni moléculas, podemos determinar indirectamente sus números si conocemos sus masas. Por consiguiente, antes de que veamos los aspectos cuantitativos de las fórmulas o de las ecuaciones químicas, debemos examinar las masas de los átomos y las moléculas.

Masas fórmula y masas moleculares

La **masa fórmula** de una sustancia es la suma de las masas atómicas de los átomos en la fórmula química de la sustancia. Usando las masas atómicas, encontramos, por ejemplo, que la masa fórmula del ácido sulfúrico (H_2SO_4) es de 98.1 uma:*

$$\begin{aligned} \text{MF de } H_2SO_4 &= 2(\text{MA de H}) + (\text{MA de S}) + 4(\text{MA de O}) \\ &= 2(1.0 \text{ uma}) + 32.1 \text{ uma} + 4(16.0 \text{ uma}) \\ &= 98.1 \text{ uma} \end{aligned}$$

Por conveniencia, redondeamos todas las masas atómicas a una cifra después del punto decimal, una práctica que seguiremos en la mayoría de los cálculos en este libro.

Si la fórmula química es simplemente el símbolo químico de un elemento, como el Na, entonces la masa fórmula equivale a la masa atómica del elemento; en este caso, a 23.0 uma. Si la fórmula química es la de una molécula, entonces la masa fórmula también se conoce como **masa molecular**. Por ejemplo, la masa molecular de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es

$$\text{MM de } C_6H_{12}O_6 = 6(12.0 \text{ uma}) + 12(1.0 \text{ uma}) + 6(16.0 \text{ uma}) = 180.0 \text{ uma}$$

Debido a que las sustancias iónicas existen como arreglos tridimensionales de iones (véase la figura 2.21), es inadecuado hablar de moléculas de esa sustancia. En cambio, hablamos de *unidades fórmula.* La unidad fórmula de NaCl, por ejemplo, consiste en un ion Na^+ y un ion Cl^-. Por lo tanto, la masa fórmula del NaCl está definida como la masa de una unidad fórmula:

$$\text{MF de NaCl} = 23.0 \text{ uma} + 35.5 \text{ uma} = 58.5 \text{ uma}$$

EJERCICIO RESUELTO 3.5 **Cálculo de masas fórmula**

Calcule la masa fórmula de ***a***) la sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (azúcar de mesa), y ***b***) el nitrato de calcio, $Ca(NO_3)_2$.

SOLUCIÓN

a) Si sumamos las masas atómicas de los átomos en la sacarosa, encontramos que la masa fórmula es de 342.0 uma:

$$\begin{aligned} 12 \text{ átomos de C} &= 12(12.0 \text{ uma}) = 144.0 \text{ uma} \\ 22 \text{ átomos de H} &= 22(1.0 \text{ uma}) = 22.0 \text{ uma} \\ 11 \text{ átomos de O} &= 11(16.0 \text{ uma}) = \underline{176.0 \text{ uma}} \\ & \qquad 342.0 \text{ uma} \end{aligned}$$

b) Si una fórmula química tiene paréntesis, el subíndice que se encuentra afuera es un multiplicador para todos los átomos incluidos adentro. Por lo tanto, para $Ca(NO_3)_2$, tenemos

$$\begin{aligned} 1 \text{ átomo de Ca} &= 1(40.1 \text{ uma}) = 40.1 \text{ uma} \\ 2 \text{ átomos de N} &= 2(14.0 \text{ uma}) = 28.0 \text{ uma} \\ 6 \text{ átomos de O} &= 6(16.0 \text{ uma}) = \underline{96.0 \text{ uma}} \\ & \qquad 164.1 \text{ uma} \end{aligned}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la masa fórmula de ***a***) $Al(OH)_3$, y ***b***) CH_3OH.

Respuestas: ***a***) 78.0 uma, ***b***) 32.0 uma

Composición porcentual de fórmulas químicas

Los químicos algunas veces deben calcular la *composición porcentual* de un compuesto, es decir, el porcentaje en masa con el que contribuye cada elemento a la sustancia. Por ejemplo, los químicos forenses medirán la composición porcentual de un polvo blanco desconocido y lo compararán con las composiciones porcentuales del azúcar, la sal o la cocaína para identificar el polvo.

El cálculo de la composición porcentual de cualquier elemento de una sustancia es directo si se conoce la fórmula química. El cálculo depende de la masa fórmula de la sustancia, de la masa atómica del elemento en cuestión y del número de átomos de ese elemento en la fórmula química:

$$\begin{matrix}\text{Composición porcentual} \\ \text{del elemento}\end{matrix} = \frac{\begin{pmatrix}\text{número de átomos} \\ \text{del elemento}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{masa atómica} \\ \text{del elemento}\end{pmatrix}}{\text{masa fórmula del compuesto}} \times 100\% \qquad [3.10]$$

*La abreviatura MA significa masa atómica, MF es la masa fórmula y MM equivale a masa molecular.

EJERCICIO RESUELTO 3.6 **Cálculo de la composición porcentual**

Calcule el porcentaje de carbono, hidrógeno y oxígeno (en masa) de $C_{12}H_{22}O_{11}$.

SOLUCIÓN

Analicemos este ejercicio siguiendo los pasos descritos en el recuadro "Estrategias en química: Resolución de problemas".

Análisis A partir de una fórmula química, hay que calcular el porcentaje en masa de cada elemento.

Estrategia Podemos utilizar la ecuación 3.10, obteniendo las masas atómicos de una tabla periódica. Conocemos el denominador en la ecuación 3.10, la masa fórmula de $C_{12}H_{22}O_{11}$, a partir del ejercicio 3.5. Debemos utilizar ese valor en tres cálculos, uno para cada elemento.

Solución

$$\%C = \frac{(12)(12.0 \text{ uma})}{342.0 \text{ uma}} \times 100\% = 42.1\%$$

$$\%H = \frac{(22)(1.0 \text{ uma})}{342.0 \text{ uma}} \times 100\% = 6.4\%$$

$$\%O = \frac{(11)(16.0 \text{ uma})}{342.0 \text{ uma}} \times 100\% = 51.5\%$$

Comprobación Nuestros porcentajes calculados deben sumar 100%, lo que sucede en este caso. Pudimos haber usado más cifras significativas para las masas atómicas y así obtener más cifras significativas para la composición porcentual, pero nos apegamos a la regla sugerida de redondear las masas atómicas a una cifra después del punto decimal.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el porcentaje de nitrógeno, en masa, en el $Ca(NO_3)_2$.

Respuesta: 17.1%

3.4 EL NÚMERO DE AVOGADRO Y EL MOL

Incluso las muestras más pequeñas que manejamos en el laboratorio contienen enormes cantidades de átomos, iones o moléculas. Por ejemplo, una cucharadita de agua (aproximadamente 5 mL) contiene 2×10^{23} moléculas de agua, un número tan grande que casi resulta imposible de entender. Por ello, los químicos idearon una unidad especial de conteo para describir números tan grandes de átomos o moléculas.

En la vida cotidiana utilizamos unidades de conteo como una docena (12 objetos) y una gruesa (144 objetos). En química, la unidad para manejar el número de átomos, iones o moléculas de una muestra de tamaño común es el **mol**.* Un mol es la cantidad de materia que contiene tantos objetos (átomos, moléculas o cualquier objeto a considerar) como el número de átomos en exactamente 12 g de ^{12}C isotópicamente puro. Mediante experimentos, los científicos determinaron que este número era 6.0221421×10^{23}, el cual generalmente

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

La clave para tener éxito en la resolución de problemas es la práctica. Si usted practica, comprobará que puede mejorar sus habilidades mediante los siguientes pasos:

Paso 1: Analice el problema. Lea el problema con cuidado para comprenderlo. ¿Qué es lo que dice? Dibuje un esquema o diagrama que le ayude a visualizar la situación. Anote tanto los datos que le proporcionan como la cantidad que tiene que obtener (la incógnita).

Paso 2: Desarrolle una estrategia para resolver el problema. Considere las posibles rutas entre la información dada y la incógnita. ¿Qué principios o ecuaciones relacionan los datos conocidos con la incógnita? Observe que algunos datos podrían no encontrarse de manera explícita en el problema; tal vez se espera que conozca ciertas cantidades (como el número de Avogadro) o que las busque en tablas (como las masas atómicas). Observe también que su estrategia podría implicar un solo paso o una serie de pasos con respuestas intermedias.

Paso 3: Resuelva el problema. Utilice la información conocida y las ecuaciones o relaciones adecuadas para resolver la incógnita. El análisis dimensional (Sección 1.6) es una herramienta muy útil para resolver una gran cantidad de problemas. Sea cuidadoso con las cifras significativas, los signos y las unidades.

Paso 4: Compruebe la solución. Lea el problema otra vez para tener la seguridad de que encontró todas las soluciones que requiere el problema. ¿Su respuesta tiene sentido? Es decir, ¿el resultado es extraordinariamente grande o demasiado pequeño, o es aproximado? Por último, ¿las unidades y las cifras significativas son correctas?

*El término *mol* proviene de la palabra latina *moles*, que significa "una masa". El término *molécula* es el diminutivo de esta palabra, y significa "una masa pequeña".

se redondea a 6.02×10^{23}. Los científicos llaman a esta cifra el **número de Avogadro** N_A, en honor del científico italiano Amadeo Avogadro (1776-1856), y con frecuencia se cita con unidades de moles recíprocos, 6.02×10^{23} mol^{-1}. Esta unidad (que se lee como "mol inversa" o "por mol") nos recuerda que hay 6.02×10^{23} objetos por un mol. Un mol de átomos, un mol de moléculas o un mol de cualquier otra cosa contiene el número de Avogadro de esos objetos:

$$1 \text{ mol de átomos de } {}^{12}C = 6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de } {}^{12}C$$
$$1 \text{ mol de moléculas de } H_2O = 6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } H_2O$$
$$1 \text{ mol de iones } NO_3^- = 6.02 \times 10^{23} \text{ iones } NO_3^-$$

El número de Avogadro es tan grande que es difícil imaginarlo. Si esparciéramos 6.02×10^{23} canicas sobre toda la superficie terrestre, se formaría una capa continua de aproximadamente 3 millas de espesor. Si colocáramos un número de Avogadro de monedas de un centavo en línea recta, lado a lado, rodearían a la Tierra 300 billones de veces (3×10^{14} veces).

EJERCICIO RESUELTO 3.7 Estimación del número de átomos

Sin utilizar una calculadora, acomode las siguientes muestras en orden creciente de número de átomos de carbono: 12 g de ${}^{12}C$, 1 mol de C_2H_2, 9×10^{23} moléculas de CO_2.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos proporcionan las cantidades de diferentes sustancias expresadas en gramos, moles y número de moléculas, y se nos pide acomodar las muestras en orden creciente de átomos de C.

Estrategia Para determinar el número de átomos de C de cada muestra, debemos convertir 12 g de ${}^{12}C$, 1 mol de C_2H_2 y 9×10^{23} moléculas de CO_2 a números de átomos de C. Para realizar estas conversiones, utilizamos la definición de mol y del número de Avogadro.

Solución Un mol se define como la cantidad de materia que contiene tantas unidades de materia como el número de átomos de C que hay en exactamente 12 g de ${}^{12}C$. Por lo tanto, 12 g de ${}^{12}C$ contienen 1 mol de átomos de C (es decir, 6.02×10^{23} átomos de C). Un mol de C_2H_2 contiene 6×10^{23} moléculas de C_2H_2. Como hay dos átomos de C en cada molécula de C_2H_2, esta muestra contiene 12×10^{23} átomos de C. Puesto que cada molécula de CO_2 contiene un átomo de C, la muestra de CO_2 contiene 9×10^{23} átomos de C. Por lo tanto, el orden es 12 g ${}^{12}C$ (6×10^{23} átomos de C) $<$ 9×10^{23} moléculas de CO_2 (9×10^{23} átomos de C) $<$ 1 mol de C_2H_2 (12×10^{23} átomos de C).

Comprobación Podemos verificar nuestros resultados comparando el número de moles de átomos de C en cada muestra, ya que el número de moles es proporcional al número de átomos. Entonces, 12 g de ${}^{12}C$ es 1 mol de C; 1 mol de C_2H_2 contiene 2 moles de C, y 9×10^{23} moléculas de CO_2 contienen 1.5 moles de C, lo que da el mismo orden indicado antes.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Sin utilizar calculadora, acomode las siguientes muestras en orden creciente de número de átomos de O: 1 mol de H_2O, 1 mol de CO_2, 3×10^{23} moléculas de O_3.

Respuesta: 1 mol de H_2O (6×10^{23} átomos de O) $<$ 3×10^{23} moléculas de O_3 (9×10^{23} átomos de O) $<$ 1 mol de CO_2 (12×10^{23} átomos de O)

EJERCICIO RESUELTO 3.8 Conversión de moles a número de átomos

Calcule el número de átomos de H en 0.350 moles de $C_6H_{12}O_6$.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos proporciona tanto la cantidad de una sustancia (0.350 moles) como su fórmula química ($C_6H_{12}O_6$). La incógnita es el número de átomos de H en la muestra.

Estrategia El número de Avogadro indica el factor de conversión entre el número de moles de $C_6H_{12}O_6$ y el número de moléculas de $C_6H_{12}O_6$: 1 mol de $C_6H_{12}O_6 = 6 \times 10^{23}$ moléculas de $C_6H_{12}O_6$. Una vez que sabemos el número de moléculas de $C_6H_{12}O_6$, podemos utilizar la fórmula química, la cual nos indica que cada molécula de $C_6H_{12}O_6$ contiene 12 átomos de H. Entonces, convertimos los moles de $C_6H_{12}O_6$ a moléculas de $C_6H_{12}O_6$, y después determinamos el número de átomos de H a partir del número de moléculas de $C_6H_{12}O_6$:

$$\text{Moles de } C_6H_{12}O_6 \rightarrow \text{moléculas de } C_6H_{12}O_6 \rightarrow \text{átomos de H}$$

Solución

$$\text{átomos de H} = (0.350 \text{ mol } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } C_6H_{12}O_6}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}\right)$$
$$\times \left(\frac{12 \text{ átomos de H}}{1 \text{ molécula } C_6H_{12}O_6}\right) = 2.53 \times 10^{24} \text{ átomos de H}$$

Comprobación Podemos hacer el siguiente cálculo aproximado. En primer lugar, si multiplicamos $0.35(6 \times 10^{23})$, obtenemos aproximadamente 2×10^{23} moléculas de $C_6H_{12}O_6$ y cada una de esas moléculas contiene 12 átomos de hidrógeno. Luego, $12(2 \times 10^{23})$ nos da $24 \times 10^{23} = 2.4 \times 10^{24}$ átomos de hidrógeno, lo que concuerda con nuestro resultado. Como se nos pide el número de átomos de H, las unidades de nuestra respuesta son correctas. Los datos proporcionados tienen tres cifras significativas, por lo que nuestra respuesta también tiene tres cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos átomos de oxígeno hay en ***a***) 0.25 moles de $Ca(NO_3)_2$, y ***b***) 1.50 moles de carbonato de sodio?

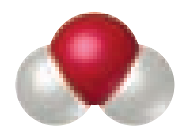
Respuestas: ***a***) 9.0×10^{23}, ***b***) 2.71×10^{24}



IMAGINE

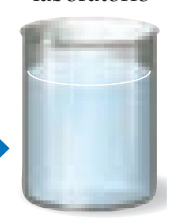
¿Cuántas moléculas de H_2O se encuentran en una muestra de 9.00 g de agua?

Molécula individual



1 molécula de H_2O (18.0 uma)

Muestra de laboratorio



1 mol de H_2O (18.0 g)

▲ **FIGURA 3.9 Comparación de la masa de 1 molécula de H_2O y 1 mol de H_2O.** Observe que ambas masas tienen el mismo número, pero tienen diferentes unidades (unidades de masa atómica y gramos). Al expresar ambas masas en gramos se aprecia su gran diferencia: una molécula de H_2O tiene una masa de 2.99×10^{-23} g, mientras que 1 mol de H_2O tiene una masa de 18.0 g.

Masa molar

Una docena es un número invariable (esto es, 12), sin importar si se refiere a una docena de huevos o a una docena de elefantes. Sin embargo, resulta claro que una docena de huevos no tiene la misma masa que una docena de elefantes. De forma similar, un mol siempre es el *mismo número* (6.02×10^{23}), pero muestras de 1 mol de diferentes sustancias tendrán *masas diferentes*. Por ejemplo, compare 1 mol de ^{12}C con 1 mol de ^{24}Mg. Un solo átomo de ^{12}C tiene una masa de 12 uma, mientras que un solo átomo de ^{24}Mg tiene el doble, 24 uma (con dos cifras significativas). Puesto que un mol siempre tiene el mismo número de partículas, un mol de ^{24}Mg debe tener el doble de masa que un mol de ^{12}C. Como un mol de ^{12}C tiene una masa de 12 g (por definición), entonces un mol de ^{24}Mg debe tener una masa de 24 g. Este ejemplo ilustra una regla general que relaciona la masa de un átomo con la masa del número de Avogadro (1 mol) de estos átomos: *la masa atómica de un elemento en unidades de masa atómica es numéricamente igual a la masa en gramos de 1 mol de ese elemento*. Por ejemplo,

El Cl tiene una masa atómica de 35.5 uma ⇒ 1 mol de Cl tiene una masa de 35.5 g

El Au tiene una masa atómica de 197 uma ⇒ 1 mol de Au tiene una masa de 197 g

Para otras clases de sustancias, existe la misma relación numérica entre la masa fórmula y la masa de un mol de esa sustancia:

El H_2O tiene una masa fórmula de 18.0 uma ⇒ 1 mol de H_2O tiene una masa de 18.0 g

(◀ **FIGURA 3.9**)

El NO_3^- tiene una masa fórmula de 62.0 uma ⇒ 1 mol de NO_3^- tiene una masa de 62.0 g

El NaCl tiene una masa fórmula de 58.5 uma ⇒ 1 mol de NaCl tiene una masa de 58.5 g



PIÉNSELO UN POCO

a) ¿Qué tiene más masa, un mol de agua (H_2O) o un mol de glucosa ($C_6H_{12}O_6$)?
b) ¿Qué contiene más moléculas, un mol de agua o un mol de glucosa?

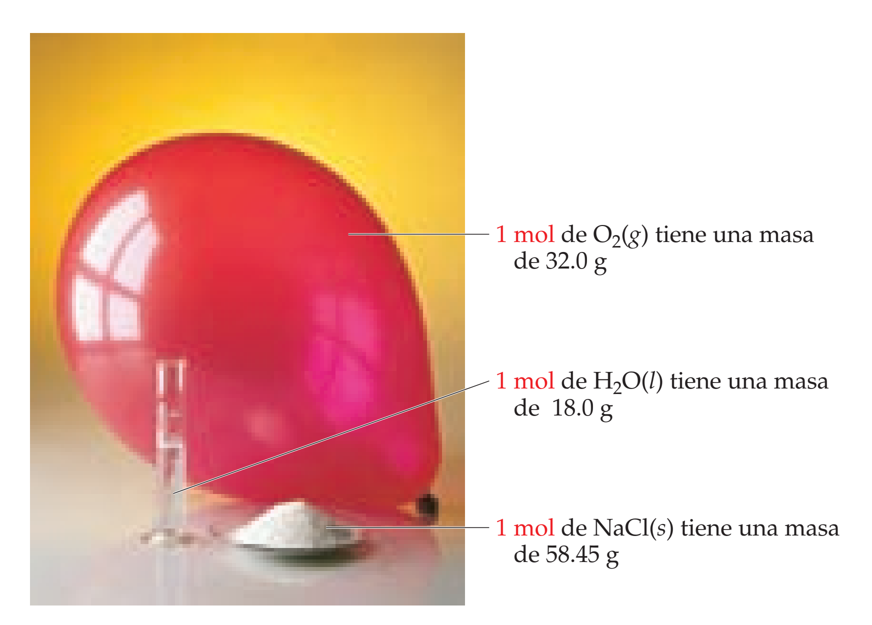
La masa en gramos de un mol de una sustancia (es decir, la masa en gramos por mol) se conoce como **masa molar** de la sustancia. *La masa molar en gramos por mol de cualquier sustancia siempre es numéricamente igual a su masa fórmula en unidades de masa atómica.* Por ejemplo, la sustancia NaCl tiene una masa fórmula de 58.5 uma, y una masa molar de 58.5 g/mol. Otros ejemplos de relaciones molares se presentan en la ▼ **TABLA 3.2**, mientras que la ▶ **FIGURA 3.10** muestra cantidades de 1 mol de tres sustancias comunes.

Las entradas de la tabla 3.2 para el N y el N_2 destacan la importancia de establecer exactamente la forma química de una sustancia cuando se usa el concepto de mol. Suponga que usted lee que 1 mol de nitrógeno se produce en una reacción particular. Podría interpretar esta afirmación como 1 mol de átomos de nitrógeno (14.0 g). Sin embargo, a menos que se indique lo contrario, lo que probablemente se quiso decir es 1 mol de moléculas de ni-

TABLA 3.2 • Relaciones molares

Nombre de la sustancia	Fórmula	Masa fórmula (uma)	Masa molar (g/mol)	Número y tipo de partículas en un mol
Nitrógeno atómico	N	14.0	14.0	6.02×10^{23} átomos de N
Nitrógeno molecular	N_2	28.0	28.0	{ 6.02×10^{23} moléculas de N_2 $2(6.02 \times 10^{23})$ átomos de N
Plata	Ag	107.9	107.9	6.02×10^{23} átomos de Ag
Iones plata	Ag^+	107.9*	107.9	6.02×10^{23} iones de Ag^+
Cloruro de bario	$BaCl_2$	208.2	208.2	{ 6.02×10^{23} unidades fórmula de $BaCl_2$ 6.02×10^{23} iones Ba^{2+} $2(6.02 \times 10^{23})$ iones Cl^-

*Recuerde que el electrón tiene una masa despreciable; por lo tanto, los iones y átomos tienen en esencia la misma masa.



▲ **FIGURA 3.10 Un mol de un sólido (NaCl), un líquido (H_2O) y un gas (O_2).** En cada caso, la masa en gramos de 1 mol, es decir, la masa molar es numéricamente igual a la masa fórmula en unidades de masa atómica. Cada una de estas muestras contiene 6.02×10^{23} unidades fórmula.

trógeno, N_2 (28.0 g), ya que N_2 es la forma química más común del elemento. Para evitar ambigüedades, es importante indicar de manera explícita la forma química en estudio. Por ejemplo, al utilizar la fórmula química N o N_2, evitamos ambigüedades.

EJERCICIO RESUELTO 3.9 Cálculo de la masa molar

¿Cuál es la masa molar de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$?

SOLUCIÓN

Análisis Contamos con la fórmula química y se nos pide determinar su masa molar.

Estrategia Como la masa molar de cualquier sustancia es numéricamente igual a su masa fórmula, primero determinamos la masa fórmula de la glucosa mediante la adición de las masas atómicas de los átomos que la componen. La masa fórmula tendrá unidades de uma, mientras que la masa molar tiene unidades de g/mol.

Solución El primer paso es determinar la masa fórmula de la glucosa:

$$\begin{aligned} 6 \text{ átomos de C} &= 6(12.0 \text{ uma}) = 72.0 \text{ uma} \\ 12 \text{ átomos de H} &= 12(1.0 \text{ uma}) = 12.0 \text{ uma} \\ 6 \text{ átomos de O} &= 6(16.0 \text{ uma}) = \underline{96.0 \text{ uma}} \\ & \qquad\qquad\qquad\quad 180.0 \text{ uma} \end{aligned}$$

Como la glucosa tiene una masa fórmula de 180.0 uma, 1 mol de esta sustancia (6.02×10^{23} moléculas) tiene una masa de 180.0 g. En otras palabras, $C_6H_{12}O_6$ tiene una masa molar de 180.0 g/mol.

Comprobación Una magnitud por debajo de 250 parece razonable a la luz de los ejemplos anteriores que hemos encontrado, y gramos por mol es la unidad adecuada para la masa molar.

Comentario La glucosa, que también se conoce como azúcar de la sangre, se encuentra en la miel de abeja y las frutas. Otros azúcares se utilizan como alimento y se convierten en glucosa en el estómago o el hígado antes de que nuestro cuerpo los utilice como fuente de energía. Ya que la glucosa no requiere conversión alguna, con frecuencia se aplica por vía intravenosa a pacientes que requieren nutrición inmediata.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la masa molar del $Ca(NO_3)_2$.

Respuesta: 164.1 g/mol

LA QUÍMICA Y LA VIDA

MONITOREO DE GLUCOSA

Más de 20 millones de estadounidenses padecen diabetes, y en el mundo el número se acerca a 172 millones. La diabetes es una enfermedad metabólica en la que el cuerpo no produce la hormona insulina o no la puede usar adecuadamente. Una señal de que una persona es diabética es que la concentración de glucosa en la sangre es superior a la normal. Por lo tanto, quienes sufren diabetes necesitan medir sus concentraciones de glucosa en la sangre con regularidad. La diabetes no tratada puede causar complicaciones graves como ceguera y pérdida de miembros.

El cuerpo convierte la mayor parte de los alimentos que ingerimos en glucosa. Después de la digestión, la glucosa se suministra a las células a través de la sangre. Las células necesitan glucosa para vivir, y la insulina debe estar presente para que la glucosa entre en las células. Normalmente, el cuerpo ajusta la concentración de insulina de forma automática, de acuerdo con la concentración de glucosa después de comer. Sin embargo, en una persona diabética, se produce una escasa o nula cantidad de insulina (diabetes tipo 1), o bien, se produce insulina pero las células no pueden absorberla adecuadamente (diabetes tipo 2). El resultado es que la concentración de glucosa en la sangre es demasiado alta. Las personas normalmente tienen un intervalo de 70 a 120 mg de glucosa por decilitro de sangre. Una persona que no ha comido durante 8 horas o más, se diagnostica como diabética si su nivel de glucosa es de 126 mg/dL o más.

Los medidores de glucosa funcionan mediante la colocación de una gota de sangre de un individuo (por lo general, por un pinchazo del dedo) en una pequeña tira de papel, la cual contiene productos químicos que reaccionan con la glucosa. La inserción de la tira en un pequeño lector operado por una batería indica la concentración de glucosa (▼ **FIGURA 3.11**). El mecanismo de la lectura varía de un monitor a otro: algunos miden una pequeña corriente eléctrica y otros la luz producida en una reacción química. Dependiendo de la lectura en un día cualquiera, una persona diabética puede necesitar recibir una inyección de insulina o simplemente dejar de comer dulces durante un tiempo.



▲ **FIGURA 3.11 Medidor de glucosa.**

Conversión entre masas y moles

Las conversiones de masa a moles, y viceversa, con frecuencia se realizan en los cálculos que implican el concepto de mol. Estos cálculos se simplifican utilizando el análisis dimensional, como muestran los ejercicios resueltos 3.10 y 3.11.

EJERCICIO RESUELTO 3.10 Conversión de gramos a moles

Calcule el número de moles de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en 5.380 g de $C_6H_{12}O_6$.

SOLUCIÓN

Análisis Conocemos el número de gramos de una sustancia y su fórmula química, y se nos pide calcular el número de moles.

Estrategia La masa molar de una sustancia proporciona el factor para convertir gramos a moles. La masa molar de $C_6H_{12}O_6$ es 180.0 g/mol (ejercicio resuelto 3.9).

Solución Al utilizar 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ = 180.0 g de $C_6H_{12}O_6$ para escribir el factor de conversión adecuado, tenemos

$$\text{Moles de } C_6H_{12}O_6 = (5.380\ \cancel{\text{g } C_6H_{12}O_6})\left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0\ \cancel{\text{g } C_6H_{12}O_6}}\right) = 0.02989 \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

Comprobación Ya que 5.380 g es menor que la masa molar, una respuesta menor que un mol es razonable. El mol es la unidad adecuada. Los datos originales tenían cuatro cifras significativas, por lo que nuestra respuesta tiene cuatro cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos moles de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) hay en 508 g de $NaHCO_3$?

Respuesta: 6.05 moles de $NaHCO_3$

EJERCICIO RESUELTO 3.11 Conversión de moles a gramos

Calcule la masa, en gramos, de 0.433 moles de nitrato de calcio.

SOLUCIÓN

Análisis Tenemos el número de moles y el nombre de una sustancia, y se nos pide calcular el número de gramos en la muestra.

Estrategia Para convertir moles a gramos, necesitamos la masa molar, la cual podemos calcular a través de la fórmula química y las masas atómicas.

Solución Como el ion calcio es Ca^{2+} y el ion nitrato es NO_3^-, el nitrato de calcio es $Ca(NO_3)_2$. Si sumamos las masas atómicas de los elementos del compuesto, obtenemos una masa fórmula de 164.1 uma. Al utilizar 1 mol de $Ca(NO_3)_2$ = 164.1 g de $Ca(NO_3)_2$ para escribir el factor de conversión adecuado, tenemos

$$\text{Gramos de } Ca(NO_3)_2 = (0.433 \text{ mol } Ca(NO_3)_2)\left(\frac{164.1 \text{ g } Ca(NO_3)_2}{1 \text{ mol } Ca(NO_3)_2}\right) = 71.1 \text{ g } Ca(NO_3)_2$$

Comprobación El número de moles es menor que 1, por lo que el número de gramos debe ser menor que la masa molar, 164.1 g. Si utilizamos números redondeados para una estimación, tenemos $0.5 \times 150 = 75$ g, lo que significa que la magnitud de nuestra respuesta es razonable. Tanto las unidades (g) como el número de cifras significativas (3) son correctas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la masa, en gramos, de ***a***) 6.33 moles de $NaHCO_3$, y ***b***) 3.0×10^{-5} moles de ácido sulfúrico?

Respuestas: ***a***) 532 g, ***b***) 2.9×10^{-3} g

Conversión entre masas y números de partículas

El concepto de mol constituye un puente entre la masa y el número de partículas. Para ilustrar cómo funciona este puente, calculemos el número de átomos en una moneda antigua de cobre. La moneda pesa alrededor de 3 g, y supondremos que es 100% de cobre:

$$\text{átomos de Cu} = (3 \text{ g Cu})\left(\frac{1 \text{ mol Cu}}{63.5 \text{ g Cu}}\right)\left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de Cu}}{1 \text{ mol Cu}}\right)$$

$$= 3 \times 10^{22} \text{ átomos de Cu}$$

Redondeamos nuestra respuesta a una cifra significativa porque utilizamos solo una cifra significativa para la masa de la moneda. Observe cómo el análisis dimensional (Sección 1.6) proporciona una ruta directa para convertir gramos a número de átomos. La masa molar y el número de Avogadro se utilizan como factores de conversión para convertir gramos a moles y, luego, moles a átomos. Observe también que nuestra respuesta es un número muy grande. Cada vez que calcule el número de átomos, moléculas o iones de una muestra de materia cualquiera, es de esperar que la respuesta sea muy grande. En contraste, el número de moles de la muestra generalmente será mucho más pequeño, con frecuencia menor que 1.

El procedimiento general para convertir entre masa y número de unidades fórmula (átomos, moléculas, iones o lo que sea que represente la fórmula química) se resume en la ▼ **FIGURA 3.12**.



IMAGINE

¿Qué número usaría para convertir *a*) moles de CH_4 a gramos de CH_4 y *b*) el número de moléculas de CH_4 a moles de CH_4?



▲ **FIGURA 3.12 Procedimiento para convertir entre masa y número de unidades fórmula de una sustancia.** El número de moles de la sustancia está en el centro del cálculo; por lo tanto, el concepto de mol puede considerarse como el puente entre la masa de una muestra, expresada en gramos, y el número de unidades fórmula contenido en la muestra.

EJERCICIO RESUELTO 3.12 **Cálculo del número de moléculas y de átomos a partir de la masa**

a) ¿Cuántas moléculas de glucosa hay en 5.23 g de $C_6H_{12}O_6$? ***b***) ¿Cuántos átomos de oxígeno hay en esta muestra?

SOLUCIÓN

Análisis Se conoce el número de gramos y la fórmula química, y hay que calcular ***a***) el número de moléculas y ***b***) el número de átomos de O en la muestra.

***a*) Estrategia** La estrategia para determinar el número de moléculas en una cantidad determinada de sustancia se resume en la figura 3.12. Debemos convertir 5.23 g a moles de $C_6H_{12}O_6$ y, luego, convertir moles a moléculas de $C_6H_{12}O_6$. La primera conversión utiliza la masa molar de $C_6H_{12}O_6$: 180.0 g y la segunda conversión utiliza el número de Avogadro.

Solución Moléculas de $C_6H_{12}O_6$

$$= (5.23 \cancel{\text{g } C_6H_{12}O_6})\left(\frac{1 \cancel{\text{mol } C_6H_{12}O_6}}{180.0 \cancel{\text{g } C_6H_{12}O_6}}\right)\left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas } C_6H_{12}O_6}{1 \cancel{\text{mol } C_6H_{12}O_6}}\right)$$

$$= 1.75 \times 10^{22} \text{ moléculas } C_6H_{12}O_6$$

Comprobación Debido a que la masa con que comenzamos es menor que un mol, debe haber menos de 6.02×10^{23} moléculas en la muestra, lo que significa que la magnitud de la respuesta es razonable. Podemos hacer una estimación aproximada de la respuesta: $5/200 = 2.5 \times 10^{-2}$ moles; $2.5 \times 10^{-2} \times 6 \times 10^{23} = 15 \times 10^{21} = 1.5 \times 10^{22}$ moléculas. Las unidades (moléculas) y las cifras significativas (tres) son adecuadas.

***b*) Estrategia** Para determinar el número de átomos de O, consideramos el hecho de que hay seis átomos de O en cada molécula de $C_6H_{12}O_6$. Por lo tanto, si multiplicamos el número de moléculas que se calcularon en *a*) por el factor (6 átomos de O/1 molécula de $C_6H_{12}O_6$), obtenemos el número de átomos de O.

Solución

$$\text{Átomos de O} = (1.75 \times 10^{22} \cancel{\text{moléculas } C_6H_{12}O_6})\left(\frac{6 \text{ átomos O}}{1 \cancel{\text{molécula } C_6H_{12}O_6}}\right)$$

$$= 1.05 \times 10^{23} \text{ átomos de O}$$

Comprobación La respuesta es 6 veces tan grande como la respuesta del inciso *a*), exactamente lo que debería ser. El número de cifras significativas (tres) y las unidades (átomos de O) son correctos.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) ¿Cuántas moléculas de ácido nítrico hay en 4.20 g de HNO_3? ***b***) ¿Cuántos átomos de O hay en esta muestra?

Respuestas: ***a***) 4.01×10^{22} moléculas de HNO_3, ***b***) 1.20×10^{23} átomos de O

3.5 FÓRMULAS EMPÍRICAS A PARTIR DEL ANÁLISIS

Como vimos en la sección 2.6, la fórmula empírica de una sustancia nos dice el número relativo de átomos de cada elemento en la sustancia. La fórmula empírica H_2O indica que el agua contiene dos átomos de H por uno de O. Esta relación también se aplica en el nivel molar: 1 mol de H_2O contiene 2 moles de átomos de H y 1 mol de átomos de O. A la inversa, *la relación del número de moles de todos los elementos en un compuesto proporciona los subíndices de la fórmula empírica del compuesto*. De esta forma, el concepto de mol ofrece un medio para calcular fórmulas empíricas.

El mercurio y el cloro, por ejemplo, se combinan para formar un compuesto que es 73.9% de mercurio y 26.1% de cloro, en masa. Esto significa que si tuviéramos una muestra de 100.0 g del compuesto, esta contendría 73.9 g de mercurio y 26.1 g de cloro. (Muestras de cualquier tamaño se pueden utilizar en este tipo de problemas, pero por lo general se utilizan 100.0 g para simplificar el cálculo de la masa a partir del porcentaje). Usando masas atómicas para obtener masas molares, podemos calcular el número de moles de cada elemento en la muestra:

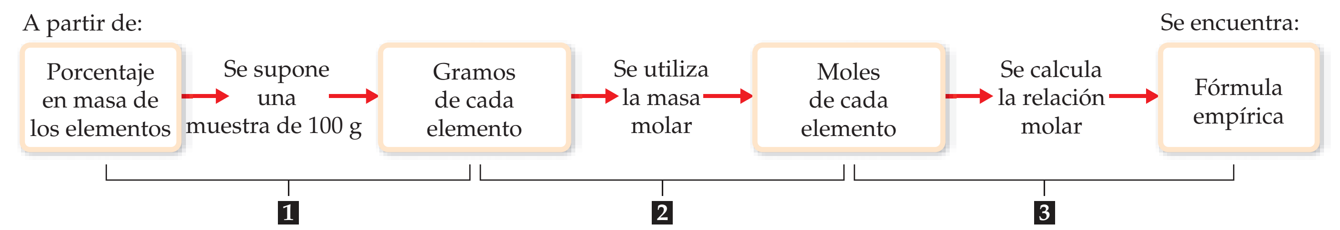
$$(73.9 \cancel{\text{g Hg}})\left(\frac{1 \text{ mol Hg}}{200.6 \cancel{\text{g Hg}}}\right) = 0.368 \text{ mol Hg}$$

$$(26.1 \cancel{\text{g Cl}})\left(\frac{1 \text{ mol Cl}}{35.5 \cancel{\text{g Cl}}}\right) = 0.735 \text{ mol Cl}$$



IMAGINE

¿Cómo se calcula la relación molar de cada elemento en un compuesto?



▲ **FIGURA 3.13 Procedimiento para calcular una fórmula empírica a partir de una composición porcentual.** La etapa clave en el cálculo es el paso 2, la determinación del número de moles de cada elemento en el compuesto.

Después dividimos el número más grande de moles entre el más pequeño para obtener una relación molar Cl:Hg

$$\frac{\text{moles de Cl}}{\text{moles de Hg}} = \frac{0.735 \text{ mol Cl}}{0.368 \text{ mol Hg}} = \frac{1.99 \text{ mol Cl}}{1 \text{ mol Hg}}$$

Debido a errores experimentales, los valores calculados para una relación molar pueden no ser números enteros, como en este cálculo. El número 1.99 es muy cercano a 2, por lo que podemos concluir con confianza que la fórmula empírica del compuesto es $HgCl_2$. La fórmula empírica es correcta, ya que sus subíndices son los números enteros más pequeños que expresan las *relaciones* de átomos presentes en el compuesto. (Sección 2.6)

El procedimiento general para determinar fórmulas empíricas se describe en la ▲ **FIGURA 3.13**.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la relación molar de nitrógeno a hidrógeno en N_2H_4?

EJERCICIO RESUELTO 3.13 Cálculo de una fórmula empírica

El ácido ascórbico (vitamina C) contiene 40.92% de C, 4.58% de H y 54.50% de O en masa. ¿Cuál es la fórmula empírica del ácido ascórbico?

SOLUCIÓN

Análisis Vamos a determinar la fórmula empírica de un compuesto a partir de los porcentajes en masa de sus elementos.

Estrategia La estrategia para determinar la fórmula empírica implica los tres pasos descritos en la figura 3.13.

Solución

1. Para simplificar, suponemos que tenemos exactamente 100 g de material (aunque se podría utilizar cualquier masa). Por lo tanto, en 100 g de ácido ascórbico tenemos

   40.92 g C, 4.58 g H y 54.50 g O.

2. Calculamos el número de moles de cada elemento:

$$\text{Moles de C} = (40.92 \cancel{\text{g C}})\left(\frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \cancel{\text{g C}}}\right) = 3.407 \text{ mol C}$$

$$\text{Moles de H} = (4.58 \cancel{\text{g H}})\left(\frac{1 \text{ mol H}}{1.008 \cancel{\text{g H}}}\right) = 4.54 \text{ mol H}$$

$$\text{Moles de O} = (54.50 \cancel{\text{g O}})\left(\frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \cancel{\text{g O}}}\right) = 3.406 \text{ mol O}$$

3. Determinamos la relación que produzca el número de moles entero más pequeño dividiendo cada número de moles entre el número más pequeño de moles:

$$\text{C: } \frac{3.407}{3.406} = 1.000 \quad \text{H: } \frac{4.54}{3.406} = 1.33 \quad \text{O: } \frac{3.406}{3.406} = 1.000$$

   La relación para el H se aleja mucho de 1 para atribuir la diferencia a un error experimental; de hecho, está bastante cerca de $1\frac{1}{3}$. Esto sugiere que si multiplicamos las relaciones por 3, obtendremos números enteros:

$$\text{C:H:O} = 3(1:1.33:1) = 3:4:3$$

   Así, la fórmula empírica es

$$C_3H_4O_3$$

Comprobación Es tranquilizador que los subíndices sean números enteros de tamaño moderado. Además, el cálculo de la composición porcentual de C_3H_8O da valores muy cercanos a los porcentajes originales.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de 5.325 g de benzoato de metilo, un compuesto que se utiliza en la fabricación de perfumes, contiene 3.758 g de carbono, 0.316 g de hidrógeno y 1.251 g de oxígeno. ¿Cuál es la fórmula empírica de esta sustancia?

Respuesta: C_4H_4O

Fórmulas moleculares a partir de fórmulas empíricas

Podemos obtener la fórmula molecular de cualquier compuesto a partir de su fórmula empírica si conocemos la masa molecular o la masa molar del compuesto. *Los subíndices en la fórmula molecular de una sustancia siempre son múltiplos enteros de los subíndices correspondientes en su fórmula empírica.* (Sección 2.6) Podemos encontrar este múltiplo dividiendo la masa molecular entre la masa de la fórmula empírica:

$$\text{Múltiplo entero} = \frac{\text{masa molecular}}{\text{masa de la fórmula empírica}} \qquad [3.11]$$

Por ejemplo, en el ejercicio resuelto 3.13, la fórmula empírica del ácido ascórbico se determinó como $C_3H_4O_3$; esto significa que la masa de la fórmula empírica es 3(12.0 uma) + 4(1.0 uma) + 3(16.0 uma) = 88.0 uma. La masa molecular determinada experimentalmente es de 176 uma. Así, nos encontramos con el múltiplo entero que convierte la fórmula empírica a la fórmula molecular dividiendo:

$$\text{Múltiplo entero} = \frac{\text{masa molecular}}{\text{masa de la fórmula empírica}} = \frac{176 \text{ uma}}{88.0 \text{ uma}} = 2$$

Como consecuencia, multiplicamos los subíndices en la fórmula empírica por este múltiplo para obtener la fórmula molecular: $C_6H_8O_6$.

EJERCICIO RESUELTO 3.14 **Determine una fórmula molecular**

El mesitileno, un hidrocarburo que se encuentra en el petróleo crudo, tiene una fórmula empírica de C_3H_4 y una masa molecular de 121 uma determinado experimentalmente. ¿Cuál es la fórmula molecular?

SOLUCIÓN

Análisis Conocemos la fórmula empírica y la masa molecular, y se nos pide determinar la fórmula molecular.

Estrategia Los subíndices de la fórmula molecular de un compuesto son múltiplos enteros de los subíndices de su fórmula empírica. Encontramos el múltiplo adecuado utilizando la ecuación 3.11.

Solución La masa fórmula de la fórmula empírica C_3H_4 es:

$$3(12.0 \text{ uma}) + 4(1.0 \text{ uma}) = 40.0 \text{ uma}$$

Después usamos este valor en la ecuación 3.11:

$$\text{Múltiplo entero} = \frac{\text{masa molecular}}{\text{masa de la fórmula empírica}} = \frac{121}{40.0} = 3.02$$

Solo las relaciones con números enteros tienen sentido físico, porque las moléculas contienen átomos enteros. En este caso, el 3.02 podría resultar de un pequeño error experimental en la masa molecular. Por lo tanto, multiplicamos por 3 cada subíndice de la fórmula empírica para obtener la fórmula molecular: C_9H_{12}.

Comprobación Podemos confiar en el resultado porque al dividir la masa molecular entre la masa de la fórmula empírica casi obtenemos un número entero.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

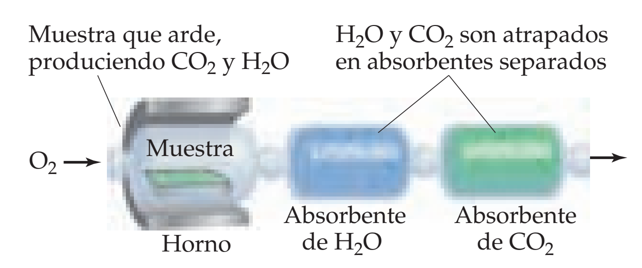
El etilenglicol, utilizado en el anticongelante para automóviles, contiene 38.7% de C, 9.7% de H y 51.6% de O en masa. Su masa molar es 62.1 g/mol. ***a***) ¿Cuál es la fórmula empírica del etilenglicol? ***b***) ¿Cuál es su fórmula molecular?

Respuestas: ***a***) CH_3O, ***b***) $C_2H_6O_2$

Análisis por combustión

Una técnica para la determinación de fórmulas empíricas en el laboratorio es el *análisis por combustión*, comúnmente utilizado para compuestos que contienen principalmente carbono e hidrógeno.

Cuando un compuesto que contiene carbono e hidrógeno arde por completo en un aparato como el que se ilustra en la ▶ **FIGURA 3.14**, el carbono se convierte en CO_2, y el hidrógeno en H_2O. (Sección 3.2) Las cantidades producidas de CO_2 y H_2O se determinan midiendo el incremento en la masa de los absorbentes de CO_2 y H_2O. A partir de las masas de CO_2 y H_2O podemos calcular el número de moles de C y H en la muestra original y, por lo tanto, en la fórmula empírica. Si un tercer elemento está presente en el compuesto, su masa puede determinarse restando las masas medidas de C y H de la masa de la muestra original.



▲ **FIGURA 3.14 Aparato para análisis por combustión.**

EJERCICIO RESUELTO 3.15 Cómo determinar una fórmula empírica a través del análisis por combustión

El alcohol isopropílico, una sustancia que se vende como alcohol para fricciones, se compone de C, H y O. La combustión de 0.255 g de alcohol isopropílico produce 0.561 g de CO_2 y 0.306 g de H_2O. Determine la fórmula empírica del alcohol isopropílico.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos indicó que el alcohol isopropílico contiene átomos de C, H y O, y tenemos las cantidades de CO_2 y H_2O producidas cuando una cantidad determinada de alcohol arde. Debemos determinar la fórmula empírica del alcohol isopropílico, para lo cual se requiere que calculemos el número de moles de C, H y O en la muestra.

Estrategia Podemos utilizar el concepto de mol para calcular el número de gramos de C presentes en el CO_2, y el número de gamos de H presentes en el H_2O. Estas son las masas de C y H presentes en el alcohol isopropílico antes de la combustión. La masa de O en el compuesto es igual a la masa de la muestra original menos la suma de las masas de C y H. Una vez que tenemos las masas de C, H y O, podemos proceder como en el ejercicio resuelto 3.13.

Solución

Para calcular la masa de C a partir de la masa medida de CO_2, primero utilizamos la masa molar del CO_2, 44.0 g/mol, para convertir gramos de CO_2 a moles de CO_2. Como cada molécula de CO_2 solo tiene 1 átomo de C, hay 1 mol de átomos de C por mol de moléculas de CO_2. Este hecho nos permite convertir los moles de CO_2 a moles de C. Por último, utilizamos la masa molar del C, 12.0 g, para convertir moles de C a gramos de C.

$$\text{Gramos de C} = (0.561\ \cancel{\text{g CO}_2})\left(\frac{1\ \cancel{\text{mol CO}_2}}{44.0\ \cancel{\text{g CO}_2}}\right)\left(\frac{1\ \cancel{\text{mol C}}}{1\ \cancel{\text{mol CO}_2}}\right)\left(\frac{12.0\text{ g C}}{1\ \cancel{\text{mol C}}}\right) = 0.153\text{ g C}$$

El cálculo para determinar la masa de H a partir de la masa de H_2O es similar, aunque debemos recordar que hay 2 moles de átomos de H por 1 mol de moléculas de H_2O:

$$\text{Gramos de H} = (0.306\ \cancel{\text{g H}_2\text{O}})\left(\frac{1\ \cancel{\text{mol H}_2\text{O}}}{18.0\ \cancel{\text{g H}_2\text{O}}}\right)\left(\frac{2\ \cancel{\text{mol H}}}{1\ \cancel{\text{mol H}_2\text{O}}}\right)\left(\frac{1.01\text{ g H}}{1\ \cancel{\text{mol H}}}\right) = 0.0343\text{ g H}$$

La masa de la muestra, 0.255 g, es la suma de las masas de C, H y O. Por lo tanto, la masa de O es

$$\text{Masa de O} = \text{masa de la muestra} - (\text{masa de C} + \text{masa de H})$$
$$= 0.255\text{ g} - (0.153\text{ g} + 0.0343\text{ g}) = 0.068\text{ g O}$$

Por lo tanto, el número de moles de C, H y O en la muestra es:

$$\text{Moles de C} = (0.153\ \cancel{\text{g C}})\left(\frac{1\text{ mol C}}{12.0\ \cancel{\text{g C}}}\right) = 0.0128\text{ mol C}$$

$$\text{Moles de H} = (0.0343\ \cancel{\text{g H}})\left(\frac{1\text{ mol H}}{1.01\ \cancel{\text{g H}}}\right) = 0.0340\text{ mol H}$$

$$\text{Moles de O} = (0.068\ \cancel{\text{g O}})\left(\frac{1\text{ mol O}}{16.0\ \cancel{\text{g O}}}\right) = 0.0043\text{ mol O}$$

Para encontrar la fórmula empírica, debemos comparar el número relativo de moles de cada elemento en la muestra. Encontramos el número relativo de moles dividiendo cada uno de nuestros números de moles calculados entre el número más pequeño:

$$\text{C: } \frac{0.0128}{0.0043} = 3.0 \quad \text{H: } \frac{0.0340}{0.0043} = 7.9 \quad \text{O: } \frac{0.0043}{0.0043} = 1.0$$

Los dos primeros números están muy cerca de los números enteros 3 y 8, lo que nos da la fórmula empírica: C_3H_8O.

Comprobación Los subíndices resultaron números enteros de tamaño moderado, como se esperaba.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) El ácido caproico, al que se debe el desagradable olor de los calcetines sucios, se compone de átomos de C, H y O. La combustión de una muestra de 0.225 g de este compuesto produce 0.512 g de CO_2 y 0.209 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica del ácido caproico? ***b***) El ácido caproico tiene una masa molar de 116 g/mol. ¿Cuál es su fórmula molecular?

Respuestas: ***a***) C_3H_6O, ***b***) $C_6H_{12}O_2$



PIÉNSELO UN POCO

En el ejercicio resuelto 3.15, ¿cómo explica el hecho de que las relaciones C:H:O calculadas son 3.0:7.9:1.0, en lugar de los enteros exactos 3:8:1?

3.6 INFORMACIÓN CUANTITATIVA A PARTIR DE ECUACIONES BALANCEADAS

Los coeficientes en una ecuación química representan los números relativos de moléculas en una reacción. El concepto de mol nos permite convertir esta información en las masas de las sustancias de la reacción. Por ejemplo, los coeficientes en la ecuación balanceada

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l) \qquad [3.12]$$

indican que dos moléculas de H_2 reaccionan con cada molécula de O_2 para formar dos moléculas de H_2O. De ello se deduce que los números relativos de moles son idénticos a los números relativos de moléculas:

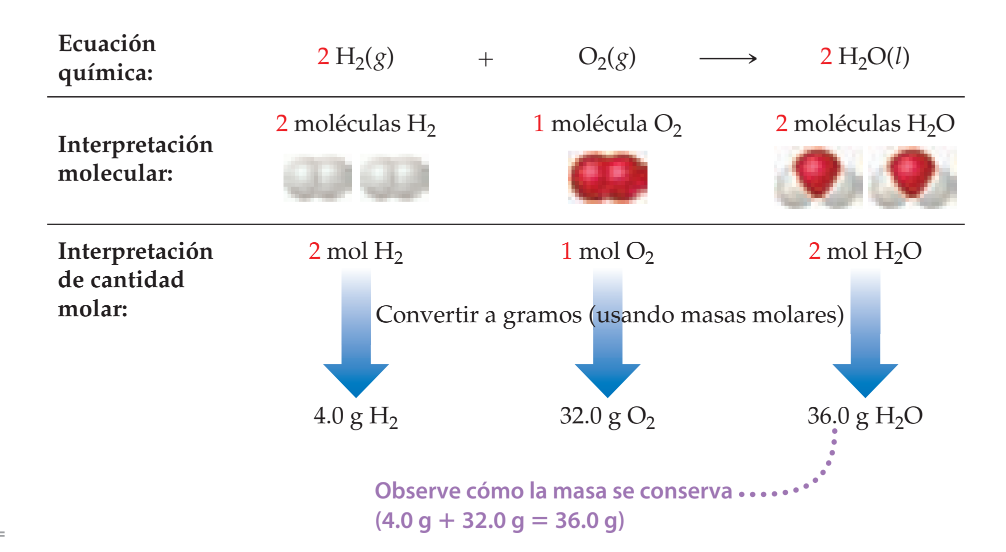
$2\ H_2(g)$	$+$	$O_2(g)$	$\longrightarrow$	$2\ H_2O(l)$
2 moléculas		1 molécula		2 moléculas
$2(6.02 \times 10^{23}$ moléculas)		$1(6.02 \times 10^{23}$ moléculas)		$2(6.02 \times 10^{23}$ moléculas)
2 mol		1 mol		2 mol

Podemos generalizar esta observación para todas las ecuaciones químicas balanceadas: *los coeficientes de una ecuación química balanceada indican tanto los números relativos de moléculas (o unidades fórmula) en la reacción como los números relativos de moles.* La ▼ **FIGURA 3.15** muestra cómo estos resultados son congruentes con la ley de la conservación de la masa.

Las cantidades 2 moles de H_2, 1 mol de O_2 y 2 moles de H_2O, las cuales están indicadas por los coeficientes de la ecuación 3.12, se conocen como *cantidades estequiométricamente equivalentes*. La relación entre estas cantidades se representa como

$$2\ \text{mol}\ H_2 \simeq 1\ \text{mol}\ O_2 \simeq 2\ \text{mol}\ H_2O$$

donde el símbolo $\simeq$ significa "es estequiométricamente equivalente a". Estas relaciones estequiométricas pueden utilizarse para convertir entre cantidades de reactivos y productos en



► **FIGURA 3.15** **Interpretación de una ecuación química balanceada cuantitativamente.**

una reacción química. Por ejemplo, el número de moles de H_2O producidos a partir de 1.57 moles de O_2 es:

$$\text{Moles de } H_2O = (1.57 \text{ mol } O_2)\left(\frac{2 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } O_2}\right) = 3.14 \text{ mol } H_2O$$



PIÉNSELO UN POCO

Cuando 1.57 moles de O_2 reaccionan con H_2 para formar H_2O, ¿cuántos moles de H_2 se consumen en el proceso?

Como ejemplo adicional, considere la combustión del butano (C_4H_{10}), el combustible que se encuentra en los encendedores:

$$2\,C_4H_{10}(l) + 13\,O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g) \qquad [3.13]$$

Calculemos la masa de CO_2 producida cuando se quema 1.00 g de C_4H_{10}. Los coeficientes de la ecuación 3.13 nos indican cómo la cantidad de C_4H_{10} consumida se relaciona con la cantidad de CO_2 producida: 2 moles de $C_4H_{10} \simeq$ 8 moles de CO_2. Para utilizar esta relación estequiométrica, debemos convertir los gramos de C_4H_{10} en moles usando la masa molar de C_4H_{10}, 58.0 g/mol:

$$\text{Moles de } C_4H_{10} = (1.00 \text{ g } C_4H_{10})\left(\frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{58.0 \text{ g } C_4H_{10}}\right)$$
$$= 1.72 \times 10^{-2} \text{ mol } C_4H_{10}$$

Entonces podemos utilizar el factor estequiométrico de la ecuación balanceada para calcular los moles de CO_2:

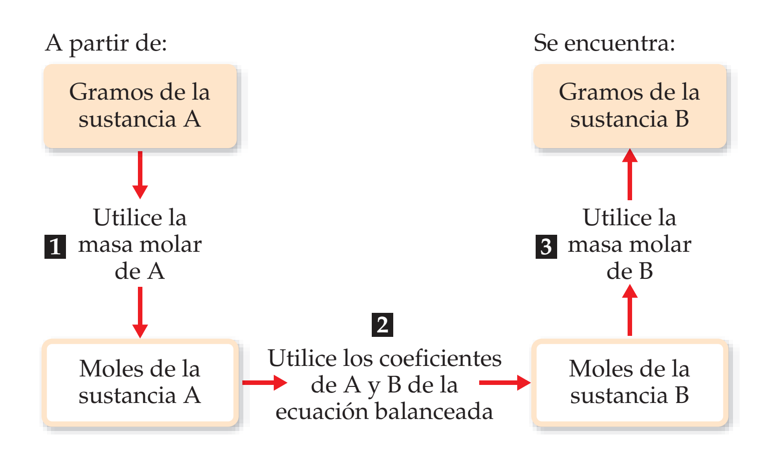
$$\text{Moles de } CO_2 = (1.72 \times 10^{-2} \text{ mol } C_4H_{10})\left(\frac{8 \text{ mol } CO_2}{2 \text{ mol } C_4H_{10}}\right)$$
$$= 6.88 \times 10^{-2} \text{ mol } CO_2$$

Por último, usamos la masa molar de CO_2, 44.0 g/mol, para calcular la masa de CO_2, en gramos:

$$\text{Gramos de } CO_2 = (6.88 \times 10^{-2} \text{ mol } CO_2)\left(\frac{44.0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}\right)$$
$$= 3.03 \text{ g } CO_2$$

Esta secuencia de conversión implica tres pasos, como se ilustra en la ▼ **FIGURA 3.16**. Estas tres conversiones se pueden combinar en una sola ecuación:

$$\text{Gramos de } CO_2 = (1.00 \text{ g } C_4H_{10})\left(\frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{58.0 \text{ g } C_4H_{10}}\right)\left(\frac{8 \text{ mol } CO_2}{2 \text{ mol } C_4H_{10}}\right)\left(\frac{44.0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}\right)$$
$$= 3.03 \text{ g } CO_2$$



◄ **FIGURA 3.16 Procedimiento para calcular cantidades de reactivos consumidos o de productos formados en una reacción.** Es posible calcular en tres pasos el número de gramos de un reactivo consumido o de un producto formado en una reacción, comenzando con el número de gramos de uno de los otros reactivos o productos. Observe cómo se utilizan las masas molares y los coeficientes de la ecuación balanceada.

Para calcular la cantidad de O_2 consumida en la reacción de la ecuación 3.13 podemos basarnos una vez más en los coeficientes de la ecuación balanceada para obtener el factor estequiométrico: 2 moles de $C_4H_{10} \simeq$ 13 moles de O_2:

$$\text{Gramos de } O_2 = (1.00 \text{ g } C_4H_{10})\left(\frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{58.0 \text{ g } C_4H_{10}}\right)\left(\frac{13 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } C_4H_{10}}\right)\left(\frac{32.0 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2}\right)$$
$$= 3.59 \text{ g } O_2$$



PIÉNSELO UN POCO

Si 20.00 g de un compuesto reaccionan completamente con 30.00 g de otro compuesto en una reacción de combinación, ¿cuántos gramos de producto se forman?

EJERCICIO RESUELTO 3.16 Cálculo de cantidades de reactivos y productos

Determine cuántos gramos de agua se producen en la oxidación de 1.00 g de glucosa, $C_6H_{12}O_6$:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

SOLUCIÓN

Análisis Conocemos la masa de un reactivo y se nos pide determinar la masa de un producto en la reacción que tiene lugar.

Estrategia La estrategia general, como describe la figura 3.16, incluye tres pasos:

1. Convertir gramos de $C_6H_{12}O_6$ a moles usando la masa molar de $C_6H_{12}O_6$.
2. Convertir los moles de $C_6H_{12}O_6$ a moles de H_2O usando la relación estequiométrica 1 mol de $C_6H_{12}O_6 \simeq$ 6 moles de H_2O.
3. Convertir los moles de H_2O a gramos usando la masa molar de H_2O.

Solución

1. $$\text{Moles de } C_6H_{12}O_6 = (1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6}\right)$$

2. $$\text{Moles de } H_2O = (1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{6 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}\right)$$

3. $$\text{Gramos de } H_2O = (1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{6 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{18.0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O}\right)$$
$$= 0.600 \text{ g } H_2O$$

Los pasos se resumen en un diagrama como el de la figura 3.16:

$1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6$ — sin cálculos directos → $0.600 \text{ g } H_2O$

$\times \left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6}\right)$ ↓ $\quad$ ↑ $\times \left(\frac{18.0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O}\right)$

$5.56 \times 10^{-3} \text{ mol } C_6H_{12}O_6$ → $\times \left(\frac{6 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}\right)$ → $3.33 \times 10^{-2} \text{ mol } H_2O$

Comprobación Podemos comprobar cómo nuestro resultado es razonable haciendo un cálculo aproximado de la masa de H_2O. Como la masa molar de la glucosa es 180 g/mol, 1 gramo de glucosa es igual a 1/180 mol. Puesto que un mol de glucosa da 6 moles de H_2O, tendríamos $6/180 = 1/30$ moles de H_2O. La masa molar del agua es 18 g/mol, por lo que tenemos $1/30 \times 18 = 6/10 = 0.6$ g de H_2O, lo que concuerda con el cálculo completo. Las unidades, gramos de H_2O, son correctas. Los datos iniciales tienen tres cifras significativas, por lo que tres cifras significativas en la respuesta son correctas.

Comentario Un adulto promedio ingiere 2 L de agua al día y elimina 2.4 L. El 0.4 L "adicional" se produce en el metabolismo de los alimentos, como la oxidación de la glucosa. Por otra parte, la rata del desierto (rata canguro) aparentemente nunca bebe agua. Sobrevive con su agua metabólica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La descomposición de $KClO_3$ se utiliza en general para preparar pequeñas cantidades de O_2 en el laboratorio: $2\ KClO_3(s) \longrightarrow 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$. ¿Cuántos gramos de O_2 se pueden obtener a partir de 4.50 g de $KClO_3$?

Respuesta: 1.77 g

EJERCICIO RESUELTO 3.17 Cálculo de cantidades de reactivos y de productos

El hidróxido de litio sólido se utiliza en vehículos espaciales para eliminar el dióxido de carbono que exhalan los astronautas. El hidróxido reacciona con el dióxido de carbono para formar carbonato de litio sólido y agua líquida. ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono puede absorber 1.00 g de hidróxido de litio?

SOLUCIÓN

Análisis Se nos da una descripción verbal de una reacción y se nos pide calcular el número de gramos de un reactivo que reacciona con 1.00 g de otro.

Estrategia Se utiliza la descripción verbal de la reacción para escribir una ecuación balanceada:

$$2\ LiOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + H_2O(l)$$

Conocemos la masa en gramos de LiOH y se nos pide calcular la masa en gramos de CO_2. Podemos realizar esta tarea siguiendo los tres pasos de la conversión de la figura 3.16. La conversión de la etapa 1 requiere la masa molar de LiOH (6.94 + 16.00 + 1.01 = 23.95 g/mol). La conversión de la etapa 2 se basa en una relación estequiométrica de la ecuación química balanceada: 2 moles de LiOH $\simeq$ 1 mol de CO_2. Para la etapa de conversión 3 se utiliza la masa molar de CO_2: 12.01 + 2(16.00) = 44.01 g/mol.

Solución

$$(1.00\ \text{g LiOH})\left(\frac{1\ \text{mol LiOH}}{23.95\ \text{g LiOH}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol } CO_2}{2\ \text{mol LiOH}}\right)\left(\frac{44.01\ \text{g } CO_2}{1\ \text{mol } CO_2}\right) = 0.919\ \text{g } CO_2$$

Comprobación Observe que 23.95 g de LiOH/mol ≈ 24 g de LiOH/mol, por lo que 24 g de LiOH/mol × 2 mol de LiOH = 48 g de LiOH, y (44 g de CO_2/mol)/(48 g de LiOH) es ligeramente menor que 1. La magnitud de la respuesta, 0.919 g de CO_2, es razonable si nos basamos en la cantidad inicial de LiOH; las cifras significativas y las unidades también son adecuadas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El propano, C_3H_8 (figura 3.8), es un combustible común utilizado para cocinar y en calefacción. ¿Qué masa de O_2 se consume en la combustión de 1.00 g de propano?

Respuesta: 3.64 g

3.7 REACTIVOS LIMITANTES

Suponga que desea preparar varios emparedados usando una rebanada de queso y dos rebanadas de pan para cada uno. Si consideramos que P = pan, Q = queso y P_2Q = emparedado, la receta para elaborar un emparedado podría representarse como una ecuación química:

$$2\ P + Q \longrightarrow P_2Q$$

Si tiene 10 rebanadas de pan y 7 de queso, podrá preparar solamente cinco emparedados antes de quedarse sin pan. Tendrá dos rebanadas de queso sobrantes. La cantidad de pan disponible limita el número de emparedados.

Una situación análoga ocurre en las reacciones químicas cuando uno de los reactivos se consume antes que los demás. La reacción se detiene tan pronto como se consume en su totalidad cualquiera de los reactivos, dejando los reactivos en exceso como sobrantes. Por ejemplo, suponga que tenemos una mezcla de 10 moles de H_2 y 7 moles de O_2, los cuales reaccionan para formar agua:

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)$$

Como 2 moles de H_2 $\simeq$ 1 mol de O_2, el número de moles de O_2 necesario para reaccionar con todo el H_2 es

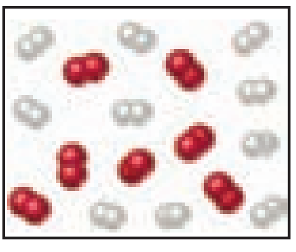
$$\text{Moles de } O_2 = (10\ \text{mol } H_2)\left(\frac{1\ \text{mol } O_2}{2\ \text{mol } H_2}\right) = 5\ \text{mol } O_2$$



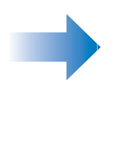
IMAGINE

Si el O_2 hubiera sido el reactivo limitante, ¿cuántos moles de H_2O se habrían formado?

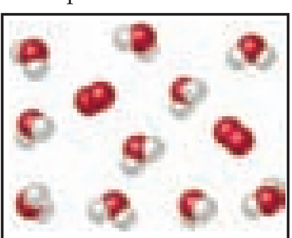
Antes de la reacción



$10\ H_2$ y $7\ O_2$



Después de la reacción



$10\ H_2O$ y $2\ O_2$ (no hay moléculas de H_2)

▲ **FIGURA 3.17** **Reactivo limitante.** Puesto que el H_2 se consumió por completo, es el reactivo limitante. Como algunos O_2 quedan después de que la reacción se completa, el O_2 es el reactivo en exceso. La cantidad de H_2O producida depende de la cantidad del reactivo limitante, H_2.

Como teníamos disponibles 7 moles de O_2 al inicio de la reacción, 7 moles de O_2 − 5 moles de O_2 = 2 moles de O_2 todavía estarán presentes cuando se consuma todo el H_2.

El reactivo que se consume totalmente en una reacción se conoce como **reactivo limitante**, ya que determina, o limita, la cantidad de producto formado. Los otros reactivos a veces se conocen como *reactivos en exceso*. En nuestro ejemplo, que se ilustra en la ◄ **FIGURA 3.17**, el H_2 es el reactivo limitante, lo que significa que una vez que se consuma todo el H_2, la reacción se detendrá. El O_2 es el reactivo en exceso, y algo de él queda cuando la reacción se detiene.

No existen restricciones sobre las cantidades iniciales de reactivos en una reacción cualquiera. De hecho, muchas reacciones se llevan a cabo utilizando un reactivo en exceso. Sin embargo, las cantidades de los reactivos consumidos y las cantidades de los productos formados están restringidas por la cantidad del reactivo limitante. Por ejemplo, cuando una reacción de combustión se lleva a cabo al aire libre, hay oxígeno de sobra y, por lo tanto, este es el reactivo en exceso. Si su automóvil se queda sin gasolina mientras maneja, el auto se detiene porque la gasolina es el reactivo limitante en la reacción de combustión que le permite desplazarse.

Antes de dejar el ejemplo que se ilustra en la figura 3.17, vamos a resumir los datos:

	$2\ H_2(g)$	+	$O_2(g)$	$\longrightarrow$	$2\ H_2O(g)$
Cantidades iniciales:	10 mol		7 mol		0 mol
Cambio (reacción):	−10 mol		−5 mol		+10 mol
Cantidades finales:	0 mol		2 mol		10 mol

La segunda línea de la tabla (cambio) resume las cantidades de los reactivos consumidos (el consumo se indica con los signos menos) y la cantidad de producto formado (indicada con el signo +). Estas cantidades están restringidas por la cantidad de reactivo limitante y dependen de los coeficientes de la ecuación balanceada. La relación molar H_2:O_2:H_2O = 10:5:10 conforma la relación de los coeficientes en la ecuación balanceada, 2:1:2. Las cantidades finales, las cuales dependen de las cantidades iniciales y sus cambios, se obtienen sumando la cantidad inicial y la cantidad de cambio para cada columna. No queda cantidad alguna del reactivo limitante (H_2) al final de la reacción; lo que queda son 2 moles de O_2 (reactivo en exceso) y 10 moles de H_2O (producto).

EJERCICIO RESUELTO 3.18 **Cálculo de la cantidad de producto formado a partir de un reactivo limitante**

El proceso comercial más importante para convertir el N_2 del aire en compuestos que contengan nitrógeno se basa en la reacción de N_2 y H_2 para formar amoniaco (NH_3):

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$$

¿Cuántos moles de NH_3 pueden formarse a partir de 3.0 moles de N_2 y 6.0 moles de H_2?

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide calcular el número de moles de producto, NH_3, dadas las cantidades de cada reactivo, N_2 y H_2, disponibles en una reacción. Este es un problema de reactivo limitante.

Estrategia Si suponemos que un reactivo se consumió totalmente, podemos calcular cuánto del segundo reactivo se necesita. Si comparamos la cantidad calculada del segundo reactivo con la cantidad disponible, podemos determinar cuál es el reactivo limitante. Después continuamos con el cálculo, utilizando la cantidad del reactivo limitante.

Solución

El número de moles de H_2 necesario para consumir totalmente 3.0 moles de N_2 es:

$$\text{Moles de } H_2 = (3.0 \cancel{\text{ mol } N_2})\left(\frac{3 \text{ mol } H_2}{1 \cancel{\text{ mol } N_2}}\right) = 9.0 \text{ mol } H_2$$

Como solo están disponibles 6.0 moles de H_2, nos quedaremos sin H_2 antes de que se termine el N_2, por lo que el H_2 será el reactivo limitante. Utilizamos la cantidad de reactivo limitante, H_2, para calcular la cantidad de NH_3 producido:

$$\text{Moles de } NH_3 = (6.0 \cancel{\text{ mol } H_2})\left(\frac{2 \text{ mol } NH_3}{3 \cancel{\text{ mol } H_2}}\right) = 4.0 \text{ mol } NH_3$$

Comentario La tabla de la derecha resume este ejemplo:

	$N_2(g)$	+	$3\ H_2(g)$	$\longrightarrow$	$2\ NH_3(g)$
Cantidades iniciales:	3.0 mol		6.0 mol		0 mol
Cambio (reacción):	−2.0 mol		−6.0 mol		+4.0 mol
Cantidades finales:	1.0 mol		0 mol		4.0 mol

Observe que podemos calcular no solo el número de moles de NH_3 formado, sino también el número de moles de cada uno de los reactivos que permanecen después de la reacción. También observe que a pesar de que el número inicial de moles de H_2 es mayor que el número final de moles de N_2, el H_2 es el reactivo limitante, debido a que su coeficiente es mayor en la ecuación balanceada.

Comprobación El renglón que indica el cambio en la tabla de resumen indica que la relación molar de los reactivos consumidos y de los productos formados, 2:6:4, se ajusta a los coeficientes de la ecuación balanceada, 1:3:2. Además, como el H_2 es el reactivo limitante, se consume totalmente en la reacción, dejando 0 moles al final. Como el dato de 6.0 moles de H_2 tiene dos cifras significativas, nuestra respuesta tiene dos cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) Cuando 1.50 moles de Al y 3.00 moles de Cl_2 se combinan en la reacción $2\ Al(s) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ AlCl_3(s)$, ¿cuál es el reactivo limitante? ***b***) ¿Cuántos moles de $AlCl_3$ se forman? ***c***) ¿Cuántos moles del reactivo en exceso permanecen al final de la reacción?

Respuestas: ***a***) Al, ***b***) 1.50 moles, ***c***) 0.75 moles de Cl_2

EJERCICIO RESUELTO 3.19 Cálculo de la cantidad de producto formado a partir de un reactivo limitante

La reacción

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)$$

se utiliza para generar electricidad en una celda de combustible de hidrógeno. Supongamos que una celda de combustible contiene 150 g de $H_2(g)$ y 1500 g de $O_2(g)$ (cada medición incluye dos cifras significativas). ¿Cuántos gramos de agua se pueden formar?

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide calcular la cantidad de un producto a partir de las cantidades de dos reactivos, por lo que se trata de un problema de reactivo limitante.

Estrategia Para identificar al reactivo limitante, podemos calcular el número de moles de cada reactivo y comparar su razón con la razón de los coeficientes en la ecuación balanceada. Después utilizamos la cantidad de reactivo limitante para calcular la masa de agua que se forma.

Solución A partir de la ecuación balanceada, tenemos las siguientes relaciones estequiométricas:

$$2\text{ mol } H_2 \simeq 1\text{ mol } O_2 \simeq 2\text{ mol } H_2O$$

Utilizando la masa molar de cada sustancia, calculamos el número de moles de cada reactivo:

$$\text{Moles de } H_2 = (150\ \cancel{\text{g } H_2})\left(\frac{1\text{ mol } H_2}{2.00\ \cancel{\text{g } H_2}}\right) = 75\text{ mol } H_2$$

$$\text{Moles de } O_2 = (1500\ \cancel{\text{g } O_2})\left(\frac{1\text{ mol } O_2}{32.0\ \cancel{\text{g } O_2}}\right) = 47\text{ mol } O_2$$

Los coeficientes de la ecuación balanceada indican que la reacción requiere 2 moles de H_2 por 1 mol de O_2. Por lo tanto, para que reaccionara todo el O_2, necesitaríamos $2 \times 47 = 94$ moles de H_2. Como solo hay 75 moles de H_2, no puede reaccionar todo el O_2, así que este es el reactivo en exceso y el H_2 sería el reactivo limitante. (Observe que el reactivo limitante no es el que está presente en la cantidad más baja).

Utilizamos la cantidad de H_2 (el reactivo limitante) para calcular la cantidad de agua formada. Podemos iniciar este cálculo con la masa de H_2 dada, 150 g, pero podemos ahorrarnos un paso si comenzamos con los moles de H_2, 75 moles, que calculamos.

$$\text{Gramos de } H_2O = (75\ \cancel{\text{mol } H_2})\left(\frac{2\ \cancel{\text{mol } H_2O}}{2\ \cancel{\text{mol } H_2}}\right)\left(\frac{18.0\text{ g } H_2O}{1\ \cancel{\text{mol } H_2O}}\right)$$

$$= 1400\text{ g } H_2O = 1.4 \times 10^2\text{ g } H_2O\text{ (dos cifras significativas)}$$

Comprobación La magnitud de la respuesta parece razonable considerando las cantidades de los reactivos. Las unidades son correctas, y el número de cifras significativas (dos) corresponde con las de los valores en el planteamiento del problema.

Comentario La cantidad del reactivo limitante, H_2, también sirve para determinar la cantidad de O_2 utilizado:

$$\text{Gramos de } O_2 = (75 \text{ mol } H_2)\left(\frac{1 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } H_2}\right)\left(\frac{32.0 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2}\right)$$
$$= 1.2 \times 10^3 \text{ g } H_2O$$

La masa de O_2 en exceso que permanece al final de la reacción equivale a la cantidad inicial menos la cantidad consumida:

$$1500 \text{ g} - 1200 \text{ g} = 300 \text{ g}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Cuando 2.00 g de una cinta de zinc metálico se coloca en una disolución acuosa que contiene 2.50 g de nitrato de plata, la reacción es la siguiente:

$$Zn(s) + 2\,AgNO_3(aq) \longrightarrow 2\,Ag(s) + Zn(NO_3)_2(aq)$$

a) ¿Cuál es el reactivo limitante? ***b***) ¿Cuántos gramos de Ag se forman? ***c***) ¿Cuántos gramos de $Zn(NO_3)_2$ se forman? ***d***) ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedan al final de la reacción?

Respuestas: ***a***) $AgNO_3$, ***b***) 1.59 g, ***c***) 1.39 g, ***d***) 1.52 g de Zn

Rendimientos teóricos

La cantidad de producto que, según los cálculos, se forma cuando todo el reactivo limitante se consume se conoce como **rendimiento teórico**. La cantidad de producto que se obtiene en realidad, llamado *rendimiento real*, casi siempre es menor que (y nunca mayor que) el rendimiento teórico. Existen muchas razones para esta diferencia. Por ejemplo, es posible que parte de los reactivos no reaccionen, o que lo hagan de manera diferente a la deseada (reacciones secundarias). Además, no siempre es posible recuperar todo el producto de la mezcla de reacción. El **rendimiento porcentual** de una reacción relaciona el rendimiento real con el teórico (calculado):

$$\text{Rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \qquad [3.14]$$

EJERCICIO RESUELTO 3.20 **Cálculo del rendimiento teórico y del rendimiento porcentual**

El ácido adípico, $H_2C_6H_8O_4$, usado para producir nailon, se elabora comercialmente por medio de una reacción entre ciclohexano (C_6H_{12}) y O_2:

$$2\,C_6H_{12}(l) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2C_6H_8O_4(l) + 2\,H_2O(g)$$

a) Suponga que lleva a cabo esta reacción comenzando con 25.0 g de ciclohexano, y que este es el reactivo limitante. ¿Cuál es el rendimiento teórico del ácido adípico? ***b***) Si se obtienen 33.5 g de ácido adípico, ¿cuál es el rendimiento porcentual para la reacción?

SOLUCIÓN

Análisis Se nos proporciona una ecuación química y la cantidad del reactivo limitante (25.0 g de C_6H_{12}). Se nos pide que calculemos el rendimiento teórico de un producto ($H_2C_6H_8O_4$) y el porcentaje de rendimiento si solo se obtienen 33.5 g del producto.

Estrategia

a) El rendimiento teórico, que es la cantidad calculada de ácido adípico formado en la reacción, se calcula utilizando la secuencia de conversiones descrita en la figura 3.16.

b) El rendimiento porcentual se calcula usando la ecuación 3.14 para comparar el rendimiento real (33.5 g) con el rendimiento teórico.

Solución

a) El rendimiento teórico es:

$$\text{Gramo de } H_2C_6H_8O_4 = (25.0 \text{ g } C_6H_{12})\left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}}{84.0 \text{ g } C_6H_{12}}\right)\left(\frac{2 \text{ mol } H_2C_6H_8O_4}{2 \text{ mol } C_6H_{12}}\right)\left(\frac{146.0 \text{ g } H_2C_6H_8O_4}{1 \text{ mol } H_2C_6H_8O_4}\right)$$
$$= 43.5 \text{ g } H_2C_6H_8O_4$$

b) Rendimiento porcentual $= \dfrac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% = \dfrac{33.5\text{ g}}{43.5\text{ g}} \times 100\% = 77.0\%$

Comprobación Podemos comprobar nuestra respuesta en *a*) al hacer un cálculo aproximado. A partir de la ecuación balanceada sabemos que cada mol de ciclohexano da 1 mol de ácido adípico. Tenemos $25/84 \approx 25/75 = 0.3$ moles de hexano, por lo que se espera obtener 0.3 moles de ácido adípico, que es igual a aproximadamente $0.3 \times 150 = 45$ g, alrededor de la misma magnitud que los 43.5 g resultantes del cálculo más detallado que se efectuó antes. Además, nuestra respuesta tiene las unidades y cifras significativas adecuadas. En *b*) la respuesta es inferior al 100%, como debe ser de acuerdo con la definición de rendimiento porcentual.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Imagine que se encuentra trabajando en la forma de mejorar el proceso por el que se convierte en hierro el mineral de hierro que contiene Fe_2O_3:

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$

a) Si se comienza con 150 g de Fe_2O_3 como el reactivo limitante, ¿cuál es el rendimiento teórico de Fe? ***b***) Si el rendimiento real es de 87.9 g, ¿cuál es el rendimiento porcentual?

Respuestas: ***a***) 105 g de Fe, ***b***) 83.7%

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

CÓMO PRESENTAR UN EXAMEN

A estas alturas del curso de química, es probable que usted se enfrente a su primer examen de una hora de duración. La mejor manera de prepararse es estudiar, hacer las tareas con diligencia y solicitar la ayuda del profesor acerca de cualquier material que no haya quedado claro. (Siga los consejos para el aprendizaje y el estudio de la química que se presentan en el prefacio del libro). Aquí se describen algunas pautas generales para presentar exámenes.

Dependiendo de la naturaleza de su curso, el examen podría consistir en una variedad de diferentes tipos de preguntas.

1. **Preguntas de opción múltiple.** En cursos donde asisten muchas personas, el tipo más común de examen es el que incluye preguntas de opción múltiple. Se plantea el problema y generalmente se dan cuatro o cinco respuestas posibles, entre las que se debe seleccionar la correcta. Ante todo, hay que estar conscientes de que el profesor redactó las preguntas de tal forma que, a primera vista, todas las opciones parezcan correctas. (No tendría mucho sentido incluir opciones que a todas luces parezcan erróneas, incluso ante los ojos de aquellos que no saben mucho acerca del concepto que se está evaluando). Por lo tanto, no debe sacar la conclusión apresurada de que como alguna de las opciones parece correcta, necesariamente lo sea.

   Si una pregunta de opción múltiple requiere realizar un cálculo, realícelo, compruebe su trabajo y *solo entonces* compare su respuesta con las opciones. Si encuentra una concordancia, probablemente habrá encontrado la respuesta correcta. No obstante, recuerde que su profesor ha previsto los errores más comunes que uno puede cometer al resolver un problema determinado, y es probable que haya incluido las respuestas incorrectas resultantes de tales errores. Siempre compruebe dos veces su razonamiento y asegúrese de utilizar el análisis dimensional para llegar a la respuesta numérica correcta, con las unidades adecuadas.

   En las preguntas de opción múltiple que no requieren cálculos, si no está seguro de la opción correcta, elimine todas las opciones que esté seguro que son incorrectas. El razonamiento que utilice para eliminar las opciones incorrectas le ayudará a reflexionar sobre la que es correcta.

2. **Cálculos en los que debe mostrar su trabajo**. En preguntas de este tipo, es probable que reciba un crédito parcial aunque no llegue a la respuesta correcta, dependiendo de si el profesor puede seguir su línea de razonamiento. Por eso es importante que sus cálculos sean claros y estén bien organizados. Preste especial atención a la información con que cuenta y a lo que desconoce. Piense en cómo se puede obtener las incógnitas a partir de la información proporcionada.

   Es posible que desee escribir algunas palabras o realizar un diagrama en la hoja del examen para indicar su enfoque. Entonces, escriba sus cálculos tan claramente como sea posible. Indique las unidades para cada número que escriba y utilice el análisis dimensional tanto como sea posible, mostrando cómo se cancelan las unidades.

3. **Preguntas que requieren dibujos.** Las preguntas de este tipo vendrán más adelante en el curso, pero es útil hablar de ellas en este momento. (Es conveniente revisar este recuadro antes de realizar un examen para tener presentes las buenas prácticas en una evaluación). Asegúrese de rotular su dibujo de la manera más completa posible.

4. **Otros tipos de preguntas**. Otras preguntas de examen que puede encontrar son las de falso-verdadero, y otras en las que se le presenta una lista y se le pide que indique cuáles elementos concuerdan con algún criterio determinado. Con frecuencia los estudiantes responden erróneamente tales preguntas porque, en su desesperación, no comprenden la naturaleza de la pregunta. Cualquiera que sea la forma de la pregunta, pregúntese lo siguiente: ¿Qué está evaluando el profesor aquí? ¿Qué material se supone que debo saber para contestar esta pregunta?

Por último, si resulta que simplemente no comprende cómo llegar a una respuesta razonada de una pregunta, no se detenga demasiado tiempo. Márquela y continúe con la siguiente. Si el tiempo lo permite, puede volver a las preguntas que no respondió, pero insistir en una pregunta cuando nada viene a la mente es desperdiciar el tiempo que puede necesitar para concluir el examen.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 3.1 El estudio de las relaciones cuantitativas entre las fórmulas químicas y las ecuaciones químicas se conoce como **estequiometría**. Uno de los conceptos importantes de la estequiometría es la ley de la conservación de la masa, la cual establece que la masa total de los productos de una reacción química es la misma que la masa total de los reactivos. El mismo número de átomos de cada tipo están presentes antes y después de una reacción química. Una **ecuación química** balanceada muestra igual número de átomos de cada elemento en cada lado de la ecuación. Las ecuaciones se balancean colocando los coeficientes antes de las fórmulas químicas de los **reactivos** y de los **productos** de una reacción, *sin* modificar los subíndices de las fórmulas químicas.

SECCIÓN 3.2 Entre los tipos de reacciones descritas en este capítulo se encuentran **1.** las **reacciones de combinación**, en las que dos reactivos se combinan para formar un producto; **2.** las **reacciones de descomposición**, en las que un solo reactivo forma dos o más productos; y **3.** las **reacciones de combustión** en oxígeno, en las que un hidrocarburo o un compuesto relacionado reacciona con O_2 para formar CO_2 y H_2O.

SECCIÓN 3.3 Se puede obtener información cuantitativa abundante a partir de fórmulas químicas y de ecuaciones químicas balanceadas utilizando masas atómicas. La **masa fórmula** de un compuesto equivale a la suma de las masas atómicas de los átomos en su fórmula. Si la fórmula es molecular, la masa fórmula también se conoce como **masa molecular**. Las masas atómicas y las masas fórmula pueden utilizarse para determinar la composición elemental de un compuesto.

SECCIÓN 3.4 Un mol de cualquier sustancia es el **número de Avogadro** (6.02×10^{23}) de unidades fórmula de esa sustancia. La masa de 1 **mol** de átomos, moléculas o iones (la **masa molar**) equivale a la masa fórmula de ese material expresado en gramos. Por ejemplo, la masa de una molécula de H_2O es de 18 uma, por lo que la masa de 1 mol de H_2O es 18 g. Es decir, la masa molar del H_2O es 18 g/mol.

SECCIÓN 3.5 La fórmula empírica de cualquier sustancia puede determinarse a partir de su composición porcentual calculando el número relativo de moles de cada átomo en 100 g de la sustancia. Si la sustancia es molecular por naturaleza, su fórmula molecular puede determinarse a partir de la fórmula empírica si la masa molecular también se conoce.

SECCIONES 3.6 Y 3.7 El concepto de mol permite calcular las cantidades relativas de reactivos y productos de una reacción química. Los coeficientes de una ecuación balanceada proporcionan los números relativos de moles de los reactivos y productos. Para calcular el número de gramos de un producto a partir del número de gramos de un reactivo, primero convierta los gramos de reactivo a moles de reactivo. Después utilice los coeficientes de la ecuación balanceada para convertir el número de moles de reactivo a moles de producto. Por último, convierta los moles de producto a gramos de producto.

Un **reactivo limitante** se consume por completo en la reacción. Cuando se agota, la reacción se detiene, y entonces limita las cantidades de productos que se forman. El **rendimiento teórico** de una reacción es la cantidad de producto que, según los cálculos, se formará cuando todo el reactivo limitante reaccione. El rendimiento real de una reacción siempre es menor que el rendimiento teórico. El **rendimiento porcentual** se compara con el rendimiento real y el teórico.

HABILIDADES CLAVE

- Balancear ecuaciones químicas. (Sección 3.1)
- Predecir los productos de las reacciones de combinación simple, de descomposición y de combustión. (Sección 3.2)
- Calcular las masas fórmula. (Sección 3.3)
- Convertir gramos a moles, y viceversa, mediante el uso de masas molares. (Sección 3.4)
- Convertir número de moléculas a moles, y viceversa, mediante el uso del número de Avogadro. (Sección 3.4)
- Calcular las fórmulas empírica y molecular de un compuesto a partir de la composición porcentual y de la masa molecular. (Sección 3.5)
- Calcular las cantidades en gramos o en moles de los reactivos y productos de una reacción. (Sección 3.6)
- Calcular el rendimiento porcentual de una reacción. (Sección 3.7)

ECUACIONES CLAVE

- $$\text{Composición porcentual del elemento} = \frac{\begin{pmatrix}\text{número de átomos}\\ \text{de dicho elemento}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{masa atómica}\\ \text{del elemento}\end{pmatrix}}{(\text{masa fórmula del compuesto})} \times 100\% \qquad [3.10]$$

  Esta es la fórmula para calcular el porcentaje en masa de cada elemento de un compuesto. La suma de los porcentajes de todos los elementos de un compuesto debe ser 100%.

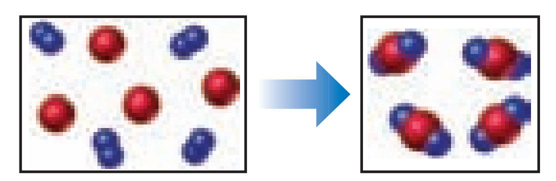
- $$\text{rendimiento porcentual} = \frac{(\text{rendimiento real})}{(\text{rendimiento teórico})} \times 100\% \qquad [3.14]$$

  Esta es la fórmula para calcular el rendimiento porcentual de una reacción. Este porcentaje nunca debe rebasar el 100%.

EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

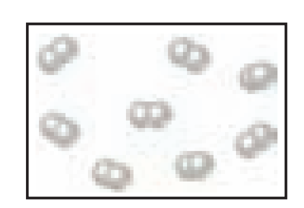
3.1 La reacción entre un reactivo A (esferas azules) y un reactivo B (esferas rojas) se ilustra en el siguiente diagrama:



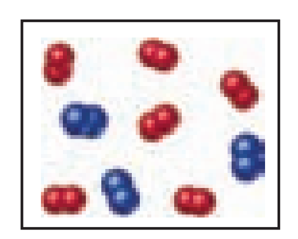
De acuerdo con este diagrama, ¿cuál es la ecuación que describe mejor a la reacción? [Sección 3.1]

a) $A_2 + B \longrightarrow A_2B$
b) $A_2 + 4\,B \longrightarrow 2\,AB_2$
c) $2\,A + B_4 \longrightarrow 2\,AB_2$
d) $A + B_2 \longrightarrow AB_2$

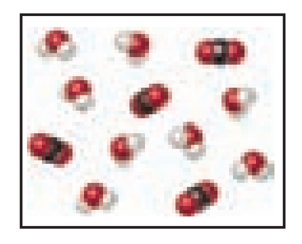
3.2 En condiciones experimentales adecuadas, el H_2 y el CO pasan por una reacción de combinación para formar CH_3OH. El siguiente diagrama representa una muestra de H_2. Elabore el diagrama correspondiente con el CO necesario para una reacción completa con H_2. ¿Cómo determinó el número de moléculas de CO para su diagrama? [Sección 3.2]



3.3 El siguiente diagrama representa el conjunto de elementos formados por una reacción de descomposición. ***a)*** Si las esferas azules representan átomos de N y las rojas representan átomos de O, ¿cuál es la fórmula empírica del compuesto original? ***b)*** ¿Podría dibujar un diagrama que represente las moléculas del compuesto que pasaron por el proceso de descomposición? ¿Por qué? [Sección 3.2]

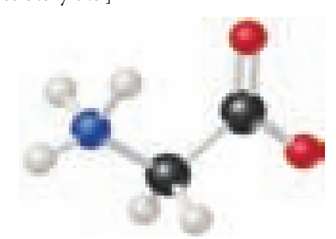


3.4 El siguiente diagrama representa el grupo de moléculas de CO_2 y H_2O formado por la combustión completa de un hidrocarburo. ¿Cuál es la fórmula empírica del hidrocarburo? [Sección 3.2]

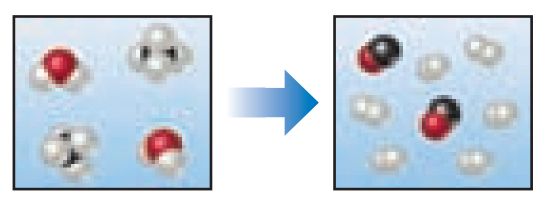


3.5 La glicina, un aminoácido utilizado por los organismos para sintetizar proteínas, está representada por el siguiente modelo molecular.

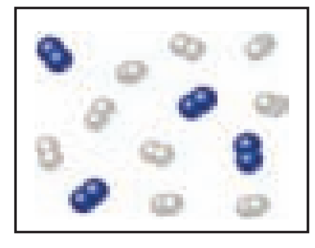
a) Escriba su fórmula molecular.
b) Determine su masa molar.
c) Calcule la masa de 3 moles de glicina.
d) Calcule el porcentaje de nitrógeno en masa de la glicina. [Secciones 3.3 y 3.5]



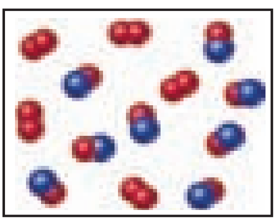
3.6 El siguiente diagrama representa una reacción a alta temperatura entre el CH_4 y el H_2O. Con base en esta reacción, ¿cuántos moles de cada producto se pueden obtener si comenzamos con 4.0 moles de CH_4? [Sección 3.6]



3.7 El nitrógeno (N_2) y el hidrógeno (H_2) reaccionan para formar amoniaco (NH_3). Considere la mezcla de N_2 y H_2 que se representa en el diagrama. Las esferas azules representan al N, y las blancas representan al H. Dibuje una representación de la mezcla del producto, suponiendo que la reacción es completa. ¿Cómo llegó a su representación? ¿Cuál es el reactivo limitante en este caso? [Sección 3.7]



3.8 El monóxido de nitrógeno y el oxígeno reaccionan para formar dióxido de nitrógeno. Considere la mezcla de NO y O_2 que se representa en el siguiente diagrama. Las esferas azules representan al N, y las rojas al O. ***a)*** Dibuje una representación de la mezcla del producto, suponiendo que la reacción es completa. ¿Cuál es el reactivo limitante en este caso? ***b)*** ¿Cuántas moléculas de NO_2 dibujaría como productos si la reacción tuviera un rendimiento porcentual del 75%? [Sección 3.7]



BALANCEO DE ECUACIONES QUÍMICAS (sección 3.1)

3.9 ***a***) ¿Cuál es el principio o ley científica que se utiliza en el proceso de balanceo de ecuaciones químicas? ***b***) En el balanceo de ecuaciones, ¿por qué no se deben modificar los subíndices en las fórmulas químicas? ***c***) ¿Cómo podemos escribir las fórmulas del agua líquida, vapor de agua, cloruro de sodio acuoso y cloruro de sodio sólido en ecuaciones químicas?

3.10 ***a***) ¿Cuál es la diferencia entre agregar un subíndice 2 al final de la fórmula CO para obtener CO_2 y agregar un coeficiente antes de la fórmula para obtener 2 CO? ***b***) ¿La siguiente fórmula, tal como está escrita, es congruente con la ley de la conservación de la masa?

$$3\,Mg(OH)_2(s) + 2\,H_3PO_4(ac) \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2(s) + 6\,H_2O(l)$$

¿Por qué?

3.11 Balancee las siguientes ecuaciones:
- ***a***) $CO(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$
- ***b***) $N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(ac)$
- ***c***) $CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + HCl(g)$
- ***d***) $Al_4C_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + CH_4(g)$
- ***e***) $C_5H_{10}O_2(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- ***f***) $Fe(OH)_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3(ac) + H_2O(l)$
- ***g***) $Mg_3N_2(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow MgSO_4(ac) + (NH_4)_2SO_4(ac)$

3.12 Balancee las siguientes ecuaciones:
- ***a***) $Li(s) + N_2(g) \longrightarrow Li_3N(s)$
- ***b***) $TiCl_4(l) + H_2O(l) \longrightarrow TiO_2(s) + HCl(ac)$
- ***c***) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2(g) + O_2(g) + H_2O(g)$
- ***d***) $Ca_3P_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + PH_3(g)$
- ***e***) $Al(OH)_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3(ac) + H_2O(l)$
- ***f***) $AgNO_3(ac) + Na_2CO_3(ac) \longrightarrow Ag_2NO_3(s) + Na_2CO_3(ac)$
- ***g***) $C_2H_5NH_2(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g) + N_2(g)$

3.13 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas que correspondan a cada una de las siguientes descripciones: ***a***) El carburo de calcio sólido, CaC_2, reacciona con agua para formar una disolución acuosa de hidróxido de calcio y gas acetileno, C_2H_2. ***b***) Cuando se calienta el clorato de potasio sólido, se descompone para formar cloruro de potasio sólido y gas oxígeno. ***c***) El zinc metálico sólido reacciona con ácido sulfúrico para forma gas hidrógeno y una disolución acuosa de sulfato de zinc. ***d***) Cuando al agua se le agrega tricloruro de fósforo líquido, reacciona para formar ácido fosforoso acuoso, $H_3PO_3(ac)$, y ácido clorhídrico líquido. ***e***) Cuando el sulfuro de hidrógeno gaseoso se pasa a través de hidróxido de hierro(III) sólido caliente, la reacción que resulta produce sulfuro de hierro(III) sólido y vapor de agua.

3.14 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas que correspondan a cada una de las siguientes descripciones: ***a***) Cuando el trióxido de azufre gaseoso reacciona con agua, se forma una disolución de ácido sulfúrico. ***b***) El sulfuro de boro, $B_2S_3(s)$, reacciona de manera violenta con agua para formar ácido bórico, H_3BO_3, diluido, y sulfuro de hidrógeno gaseoso. ***c***) La fosfina, $PH_3(g)$, entra en combustión en el gas de oxígeno para formar vapor de agua y decaóxido de tetrafósforo sólido. ***d***) Cuando el nitrato de mercurio(II) sólido se calienta, se descompone para formar óxido de mercurio(II) sólido, dióxido de nitrógeno gaseoso y oxígeno. ***e***) El metal cobre reacciona con una disolución caliente y concentrada de ácido sulfúrico para formar sulfato de cobre(II) acuoso, dióxido de sulfuro gaseoso y agua.

PATRONES DE REACTIVIDAD QUÍMICA (sección 3.2)

3.15 ***a***) Cuando el elemento metálico sodio se combina con el elemento no metálico bromo, $Br_2(l)$, ¿cómo se puede determinar la fórmula química del producto? ¿Cómo se sabe si el producto es un sólido, un líquido o un gas a temperatura ambiente? Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. ***b***) Cuando un hidrocarburo se quema en el aire, ¿qué reactivo, además del hidrocarburo, participa en la reacción? ¿Qué productos se forman? Escriba una ecuación química balanceada para la combustión del benceno, $C_6H_6(l)$, en el aire.

3.16 ***a***) Determine la fórmula química del producto formado cuando el elemento metálico aluminio se combina con el elemento no metálico bromo, Br_2. Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. ***b***) ¿Qué productos se forman cuando un compuesto que contiene C, H y O se quema totalmente en el aire? Escriba una ecuación química balanceada para la combustión de la acetona, $C_3H_6O(l)$, en el aire.

3.17 Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que ocurre cuando ***a***) el $Mg(s)$ reacciona con $Cl_2(g)$; ***b***) al calentarse, el carbonato de bario se descompone en óxido de bario y dióxido de carbono gaseoso; ***c***) el hidrocarburo estireno, $C_8H_8(l)$, se quema en el aire; ***d***) el éter dimetílico, $CH_3OCH_3(g)$, se quema en el aire.

3.18 Escriba una ecuación química balanceada para la reacción que ocurre cuando ***a***) el calcio metálico experimenta una reacción de combinación con $O_2(g)$; ***b***) el hidróxido de cobre(II), al calentarse, se descompone en óxido de cobre(II) y agua; ***c***) el heptano, $C_7H_{16}(l)$, se quema en el aire; ***d***) el metil terbutil éter, $C_5H_{12}O(l)$, se quema en el aire.

3.19 Balancee las siguientes ecuaciones e indique si son reacciones de combinación, descomposición o combustión:
- ***a***) $C_3H_6(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- ***b***) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$
- ***c***) $C_5H_6O(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- ***d***) $N_2(g) + H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$
- ***e***) $K_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow KOH(ac)$

3.20 Balancee las siguientes ecuaciones e indique si son reacciones de combinación, descomposición o combustión:
- ***a***) $PbCO_3(s) \longrightarrow PbO(s) + CO_2(g)$
- ***b***) $C_2H_4(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- ***c***) $Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s)$
- ***d***) $C_7H_8O_2(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- ***e***) $Al(s) + Cl_2(g) \longrightarrow AlCl_3(s)$

MASAS FÓRMULA (sección 3.3)

3.21 Determine las masas fórmula de cada uno de los siguientes compuestos: ***a***) ácido nítrico, HNO_3; ***b***) $KMnO_4$; ***c***) $Ca_3(PO_4)_2$; ***d***) cuarzo, SiO_2; ***e***) sulfuro de galio; ***f***) sulfato de cromo(III), ***g***) tricloruro de fósforo.

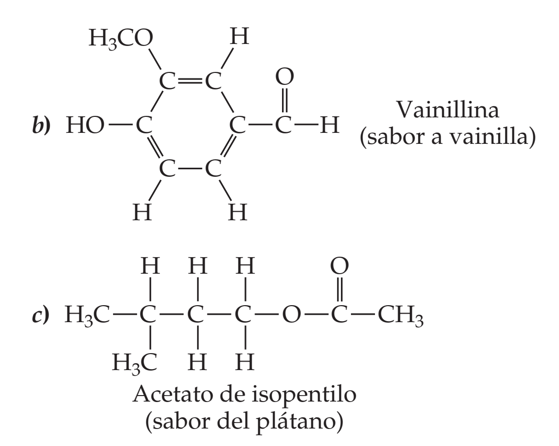
3.22 Determine las masas fórmula de cada uno de los siguientes compuestos: ***a***) óxido nitroso, N_2O, conocido como gas hilarante y utilizado como anestésico en odontología; ***b***) ácido benzoico, $HC_7H_5O_2$, una sustancia utilizada como conservador de alimentos; ***c***) $Mg(OH)_2$, el ingrediente activo en la leche de magnesia; ***d***) urea, $(NH_2)_2CO$, un compuesto utilizado en los fertilizantes con nitrógeno; ***e***) acetato de isopentilo, $CH_3CO_2C_5H_{11}$, responsable del olor de los plátanos.

3.23 Calcule el porcentaje en masa de oxígeno en los siguientes compuestos: ***a***) morfina, $C_{17}H_{19}NO_3$; ***b***) codeína, $C_{18}H_{21}NO_3$; ***c***) cocaína, $C_{17}H_{21}NO_4$; ***d***) tetraciclina, $C_{22}H_{24}N_2O_8$; ***e***) digitoxina, $C_{41}H_{64}O_{13}$; ***f***) vancomicina, $C_{66}H_{75}Cl_2N_9O_{24}$.

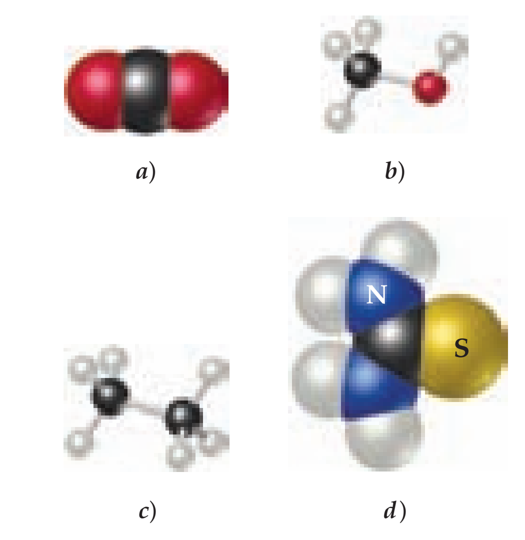
3.24 Calcule el porcentaje en masa de los elementos señalados en los siguientes compuestos: ***a***) el carbono en el acetileno, C_2H_2, un gas empleado en trabajos de soldadura; ***b***) el hidrógeno en el ácido ascórbico, $HC_6H_7O_6$, también conocido como vitamina C; ***c***) el hidrógeno en el sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$, una sustancia utilizada como fertilizante nitrogenado; ***d***) el platino en el $PtCl_2(NH_3)_2$, un agente para quimioterapia llamado cisplatino; ***e***) el oxígeno en la hormona sexual femenina conocida como estradiol, $C_{18}H_{24}O_2$; ***f***) el carbono en la capsaicina, $C_{18}H_{27}NO_3$, el compuesto que da el sabor picante al chile.

3.25 Con base en las siguientes fórmulas estructurales, calcule el porcentaje de carbono en masa presente en cada compuesto:

a) Benzaldehído (aroma a almendras)



3.26 Calcule el porcentaje de carbono en masa en cada uno de los compuestos representados por los siguientes modelos:



EL NÚMERO DE AVOGADRO Y EL MOL (sección 3.4)

3.27 ***a***) ¿Qué es el número de Avogadro y cómo se relaciona con el mol? ***b***) ¿Cuál es la relación entre la masa fórmula de una sustancia y su masa molar?

3.28 ***a***) ¿Cuál es la masa, en gramos, de un mol de ^{12}C? ***b***) ¿Cuántos átomos de carbono están presentes en un mol de ^{12}C?

3.29 Sin hacer cálculos detallados (pero utilizando la tabla periódica para obtener las masas atómicos), clasifique las siguientes muestras en orden creciente del número de átomos: 0.50 moles de H_2O, 23 g de Na, 6.0×10^{23} moléculas de N_2.

3.30 Sin hacer cálculos detallados (pero utilizando la tabla periódica para obtener las masas atómicas), clasifique las siguientes muestras en orden creciente del número de átomos: 9.0×10^{23} moléculas de H_2O_2, 2.0 moles de CH_4, 16 g de O_2.

3.31 ¿Cuál es la masa, en kilogramos, de un número de Avogadro de personas, si la masa promedio de una persona es de 160 lb? ¿Cómo se compara esto con la masa de la Tierra, 5.98×10^{24} kg?

3.32 Si un número de Avogadro de centavos de dólar se dividiera equitativamente entre los 300 millones de hombres, mujeres y niños de Estados Unidos, ¿cuántos dólares recibiría cada uno? ¿Cómo se compara esto con el producto interno bruto (PIB) de ese país, que fue de $14.4 billones en 2008? (El PIB es el valor total de mercado de los bienes y servicios de la nación).

3.33 Calcule las siguientes cantidades:
a) masa, en gramos, de 0.105 moles de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$)
b) moles de $Zn(NO_3)_2$ en 143.50 g de esta sustancia
c) número de moléculas en 1.0×10^{-6} moles de CH_3CH_2OH
d) número de átomos de N en 0.410 moles de NH_3

3.34 Calcule las siguientes cantidades:
a) masa, en gramos, de 1.50×10^{-2} moles de CdS
b) número de moles de NH_4Cl en 86.6 g de esta sustancia
c) número de moléculas en 8.447×10^{-2} moles de C_6H_6
d) número de átomos de O en 6.25×10^{-3} moles de $Al(NO_3)_3$

3.35 ***a***) ¿Cuál es la masa, en gramos, de 2.50×10^{-3} moles de fosfato de amonio?
b) ¿Cuántos moles de iones cloruro hay en 0.2550 g de cloruro de aluminio?

c) ¿Cuál es la masa, en gramos, de 7.70×10^{20} moléculas de cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$?
d) ¿Cuál es la masa molar del colesterol si 0.00105 moles tienen una masa de 0.406 g?

3.36 *a*) ¿Cuál es la masa, en gramos, de 1.223 moles de sulfato de hierro(III)?
b) ¿Cuántos moles de iones amonio hay en 6.955 g de carbonato de amonio?
c) ¿Cuál es la masa, en gramos, de 1.50×10^{21} moléculas de aspirina, $C_9H_8O_4$?
d) ¿Cuál es la masa molar del diazepam (Valium®) si 0.05570 moles tienen una masa de 15.86 g?

3.37 La fórmula molecular de la alicina, el compuesto responsable del aroma característico del ajo, es $C_6H_{10}OS_2$. ***a***) ¿Cuál es la masa molar de la alicina? ***b***) ¿Cuántos moles de alicina están presentes en 5.00 mg de esta sustancia? ***c***) ¿Cuántas moléculas de alicina hay en 5.00 mg de esta sustancia? ***d***) ¿Cuántos átomos de S están presentes en 5.00 mg de alicina?

3.38 La fórmula molecular del aspartame, el edulcorante artificial conocido como NutraSweet®, es $C_{14}H_{18}N_2O_5$. ***a***) ¿Cuál es la masa molar del aspartame? ***b***) ¿Cuántos moles de aspartame están presentes en 1.00 mg de aspartame? ***c***) ¿Cuántas moléculas de aspartame están presentes en 1.00 mg de aspartame? ***d***) ¿Cuántos átomos de hidrógeno están presentes en 1.00 mg de este edulcorante?

3.39 Una muestra de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, contiene 1.250×10^{21} átomos de carbono. ***a***) ¿Cuántos átomos de hidrógeno contiene? ***b***) ¿Cuántas moléculas de glucosa contiene? ***c***) ¿Cuántos moles de glucosa contiene? ***d***) ¿Cuál es la masa de esta muestra en gramos?

3.40 Una muestra de la hormona sexual masculina conocida como testosterona, $C_{19}H_{28}O_2$, contiene 3.88×10^{21} átomos de hidrógeno. ***a***) ¿Cuántos átomos de carbono contiene? ***b***) ¿Cuántas moléculas de testosterona contiene? ***c***) ¿Cuántos moles de testosterona contiene? ***d***) ¿Cuál es la masa de esta muestra en gramos?

3.41 El nivel permisible de concentración del cloruro de vinilo, C_2H_3Cl, en la atmósfera de una planta química es de 2.0×10^{-6} g/L. ¿Cuántos moles de cloruro de vinilo por litro representa esto? ¿Cuántas moléculas por litro?

3.42 Al menos se requieren 25 μg de tetrahidrocanabinol (THC), el ingrediente activo de la mariguana, para producir intoxicación. La fórmula molecular del THC es $C_{21}H_{30}O_2$. ¿Cuántos moles de THC representan estos 25 μg? ¿Y cuántas moléculas?

FÓRMULAS EMPÍRICAS (sección 3.5)

3.43 Escriba la fórmula empírica de cada uno de los siguientes compuestos, si una muestra contiene: ***a***) 0.0130 moles de C, 0.0390 moles de H y 0.0065 moles de O; ***b***) 11.66 g de hierro y 5.01 g de oxígeno; ***c***) 40.0% de C, 6.7% de H y 53.3% de O en masa.

3.44 Determine la fórmula empírica de cada uno de los siguientes compuestos, si una muestra contiene: ***a***) 0.104 moles de K, 0.052 moles de C y 0.156 moles de O; ***b***) 5.28 g de Sn y 3.37 g de F; ***c***) 87.5% de N y 12.5% de H en masa.

3.45 Determine las fórmulas empíricas de los compuestos con las siguientes composiciones en masa:
a) 10.4% de C, 27.8% de S y 61.7% de Cl
b) 21.7% de C, 9.6% de O y 68.7% de F
c) 32.79% de Na, 13.02% de Al y el resto de F

3.46 Determine las fórmulas empíricas de los compuestos con las siguientes composiciones en masa:
a) 55.3% de K, 14.6% de P y 30.1% de O
b) 24.5% de Na, 14.9% de Si y 60.6% de F
c) 62.1% de C, 5.21% de H, 12.1% de N y el resto de O

3.47 Un compuesto cuya fórmula empírica es XF_3 contiene un 65% de F en masa. ¿Cuál es la masa atómica de X?

3.48 El compuesto XCl_4 contiene un 75.0% de Cl en masa. ¿Cuál es el elemento X?

3.49 ¿Cuál es la fórmula molecular de cada uno de los siguientes compuestos?
a) fórmula empírica CH_2, masa molar = 84 g/mol
b) fórmula empírica NH_2Cl, masa molar = 51.5 g/mol

3.50 ¿Cuál es la fórmula molecular de cada uno de los siguientes compuestos?
a) fórmula empírica HCO_2, masa molar = 90.0 g/mol
b) fórmula empírica C_2H_4O, masa molar = 88 g/mol

3.51 Determine las fórmulas empírica y molecular de cada una de las siguientes sustancias:
a) El estireno, un compuesto utilizado para elaborar vasos de poliestireno (Styrofoam®) y aislantes, contiene 92.3% de C y 7.7% de H en masa, y tiene una masa molar de 104 g/mol.
b) La cafeína, un estimulante que se encuentra en el café, contiene 49.5% de C, 5.15% de H, 28.9% de N y 16.5% de O en masa, y tiene una masa molar de 195 g/mol.
c) El glutamato monosódico (GMS), un intensificador de sabor que se añade a ciertos alimentos, contiene 35.51% de C, 4.77% de H, 37.85% de O, 8.29% de N y 13.60% de Na, y tiene una masa molar de 169 g/mol.

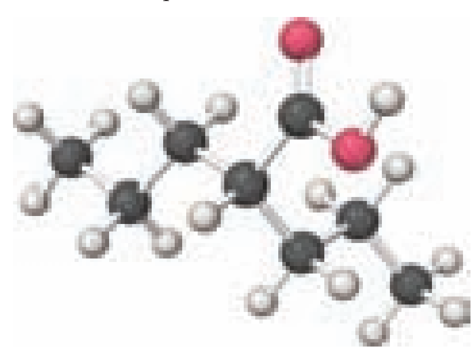
3.52 Determine las fórmulas empírica y molecular de cada una de las siguientes sustancias:
a) El ibuprofeno, un analgésico administrado en casos de jaqueca, contiene 75.69% de C, 8.80% de H y 15.51% de O en masa, y tiene una masa molar de 206 g/mol.
b) La cadaverina, una sustancia olorosa producida por la acción de las bacterias en la carne, contiene 58.55% de C, 13.81% de H y 27.40% de N en masa; su masa molar es de 102.2 g/mol.
c) La epinefrina (adrenalina), una hormona secretada al flujo sanguíneo en situaciones de peligro o estrés, contiene 59.0% de C, 7.1% de H, 26.2% de O y 7.7% de N en masa; su masa molecular (MM) es de alrededor de 180 uma.

3.53 ***a***) El análisis de combustión del tolueno, un disolvente orgánico común, da 5.86 mg de CO_2 y 1.37 mg de H_2O. Si el compuesto contiene solamente carbono y oxígeno, ¿cuál es su fórmula empírica? ***b***) El mentol, la sustancia que podemos oler en los jarabes para la tos mentolados, está compuesto por C, H y O. Una muestra de 0.1005 g de mentol se quema, lo que produce 0.2829 g de CO_2 y 0.1159 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica del mentol? Si el mentol tiene una masa molar de 156 g/mol, ¿cuál es su fórmula molecular?

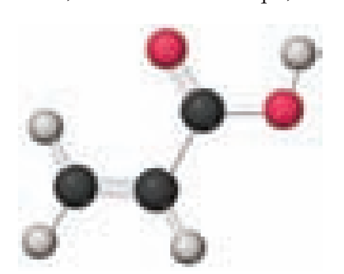
3.54 ***a***) El olor característico de la piña se debe al butirato de etilo, un compuesto que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno. La combustión de 2.78 mg de butirato de etilo produce 6.32 mg de CO_2 y 2.58 mg de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto? ***b***) La nicotina, un componente del tabaco, está compuesta por C, H y N. Si una muestra de 5.250 mg de nicotina se quema, produce 14.242 mg de CO_2 y 4.083 mg

de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica de la nicotina? Si la nicotina tiene una masa molar de 160 ± 5 g/mol, ¿cuál es su fórmula molecular?

3.55 El ácido valproico, que se utiliza para tratar las convulsiones y el trastorno bipolar, se compone de C, H y O. Una muestra de 0.165 g se quema en un aparato tal como el que se ilustra en la figura 3.14. El aumento en la masa del absorbente de H_2O es 0.166 g, mientras que la del absorbente de CO_2 es 0.403 g. ¿Qué fórmula empírica del ácido valproico indican estos resultados? ¿Esta fórmula empírica es congruente con el modelo molecular mostrado aquí?



3.56 El ácido propenoico, como se muestra aquí,



es un reactivo orgánico líquido utilizado en la fabricación de plásticos, recubrimientos y adhesivos. Se cree que un contenedor sin etiqueta contiene este ácido. Una muestra de 0.2033 g se quema en un aparato tal como el de la figura 3.14. La ganancia en masa del absorbente de H_2O es 0.102 g, mientras que la del absorbente de CO_2 es de 0.374 g. ¿Este análisis es coherente con el contenido del recipiente si este es ácido propenoico?

3.57 La sosa para lavar, un compuesto utilizado para acondicionar aguas duras empleadas para el lavado de ropa, es un hidrato, lo que significa que existe cierto número de moléculas de agua incluidas en su estructura sólida. Su fórmula se puede escribir como $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$, donde x es el número de moles de H_2O por mol de Na_2CO_3. Cuando una muestra de 2.558 g de sosa se calienta a 25 °C, se pierde toda el agua de hidratación, lo que deja 0.948 g de Na_2CO_3. ¿Cuál es el valor de x?

3.58 Las sales de Epsom, un fuerte laxante usado en la medicina veterinaria, es un hidrato, lo que significa que existe cierto número de moléculas de agua incluidas en su estructura sólida. La fórmula de las sales de Epsom se puede escribir como $MgSO_4 \cdot xH_2O$, donde x indica el número de moles de H_2O por mol de $MgSO_4$. Cuando calentamos 5.061 g de este hidrato a 250 °C, se pierde toda el agua de hidratación, dejando 2.472 g de $MgSO_4$. ¿Cuál es el valor de x?

CÁLCULOS BASADOS EN ECUACIONES QUÍMICAS (sección 3.6)

3.59 ¿Por qué es indispensable utilizar ecuaciones químicas balanceadas para determinar la cantidad de un producto que se forma a partir de determinada cantidad de un reactivo?

3.60 ¿Qué partes de una ecuación química balanceada dan información acerca de los números relativos de moles de los reactivos y de los productos que intervienen en una reacción?

3.61 El ácido fluorhídrico, HF(*ac*), no se puede almacenar en botellas de vidrio debido a que los compuestos llamados silicatos que existen en el vidrio reaccionan con el HF(*ac*). Por ejemplo, el silicato de sodio (Na_2SiO_3) reacciona de la siguiente manera:

$$Na_2SiO_3(s) + 8\,HF(ac) \longrightarrow H_2SiF_6(ac) + 2\,NaF(ac) + 3\,H_2O(l)$$

a) ¿Cuántos moles de HF se necesitan para reaccionar con 0.300 moles de Na_2SiO_3?
b) ¿Cuántos gramos de NaF se forman cuando 0.500 moles de HF reaccionan con Na_2SiO_3 en exceso?
c) ¿Cuántos gramos de Na_2SiO_3 pueden reaccionar con 0.800 g de HF?

3.62 La reacción entre el superóxido de potasio, KO_2, y CO_2,

$$4\,KO_2 + 2\,CO_2 \longrightarrow 2K_2CO_3 + 3\,O_2$$

se utiliza como una fuente de O_2 y como absorbente de CO_2 en el equipo autónomo de respiración usado por los equipos de rescate.



a) ¿Cuántos moles de O_2 se producen cuando 0.400 moles de KO_2 reaccionan de esta manera?
b) ¿Cuántos gramos de KO_2 se necesitan para formar 7.50 g de O_2?
c) ¿Cuántos gramos de CO_2 se usan cuando se producen 7.50 g de O_2?

3.63 Diversas marcas de antiácidos utilizan $Al(OH)_3$ para que reaccione con el ácido estomacal, el cual contiene principalmente HCl:

$$Al(OH)_3(s) + HCl(ac) \longrightarrow AlCl_3(ac) + H_2O(l)$$

a) Balancee la ecuación.
b) Calcule el número de gramos de HCl que pueden reaccionar con 0.500 g de $Al(OH)_3$.
c) Calcule el número de gramos de $AlCl_3$ y el número de gramos de H_2O formados al reaccionar 0.500 g de $Al(OH)_3$.
d) Demuestre que sus cálculos en los incisos *b*) y *c*) son congruentes con la ley de conservación de la masa.

3.64 Una mena de hierro contiene Fe_2O_3 junto con otras sustancias. La reacción del compuesto de hierro con CO produce hierro metálico:

$$Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

a) Balancee la ecuación.
b) Calcule el número de gramos de CO que pueden reaccionar con 0.350 kg de Fe_2O_3.
c) Calcule el número de gramos de Fe y de CO_2 formados al reaccionar 0.350 kg de Fe_2O_3.
d) Demuestre que sus cálculos en los incisos *b*) y *c*) son congruentes con la ley de la conservación de la masa.

3.65 El sulfuro de aluminio reacciona con agua para formar hidróxido de aluminio y sulfuro de hidrógeno. ***a***) Escriba la ecuación química balanceada para esta reacción. ***b***) ¿Cuántos gramos de hidróxido de aluminio se obtienen a partir de 14.2 g de sulfuro de aluminio?

3.66 El hidruro de calcio reacciona con agua para formar hidróxido de calcio e hidrógeno gaseoso. ***a***) Escriba la ecuación química balanceada para esta reacción. ***b***) ¿Cuántos gramos de hidruro de calcio se necesitan para formar 4.500 g de hidrógeno?

3.67 Las bolsas de aire de los automóviles se inflan cuando la azida de sodio, NaN_3, se descompone rápidamente en sus elementos constituyentes:

$$2\ NaN_3(s) \longrightarrow 2\ Na(s) + 3\ N_2(g)$$

a) ¿Cuántos moles de N_2 se producen por la descomposición de 1.50 moles de NaN_3?
b) ¿Cuántos gramos de NaN_3 se requieren para formar 10.0 g de nitrógeno gaseoso?
c) ¿Cuántos gramos de NaN_3 se requieren para producir 10.0 ft^3 de nitrógeno gaseoso, aproximadamente el volumen de una bolsa de aire de automóvil, si el gas tiene una densidad de 1.25 g/L?

3.68 La combustión completa del octano, C_8H_{18}, el principal componente de la gasolina, se lleva a cabo de la siguiente manera:

$$2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(g)$$

a) ¿Cuántos moles de O_2 se requieren para quemar 1.50 moles de C_8H_{18}?
b) ¿Cuántos gramos de O_2 se requieren para quemar 10.0 g de C_8H_{18}?
c) El octano tiene una densidad de 0.692 g/mL a 20 ºC. ¿Cuántos gramos de O_2 se requieren para quemar 15.0 gal de C_8H_{18} (la capacidad promedio de un tanque de combustible)?
d) ¿Cuántos gramos de CO_2 se producen cuando se queman 15.0 gal de C_8H_{18}?

3.69 Una pieza de papel de aluminio de 1.00 cm cuadrado y 0.550 mm de espesor reacciona con bromo para formar bromuro de aluminio.



a) ¿Cuántos moles de aluminio se utilizaron? (La densidad del aluminio es 2.699 g/cm^3). ***b***) ¿Cuántos gramos de bromuro de aluminio se forman, suponiendo que el aluminio reacciona por completo?

3.70 La detonación de nitroglicerina se produce de la siguiente manera:

$$4\ C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ N_2(g) + O_2(g) + 10\ H_2O(g)$$

a) Si se detona una muestra que contiene 2.00 mL de nitroglicerina (densidad = 1.592 g/mL), ¿cuántos moles totales de gas se producen? ***b***) Si cada mol de gas ocupa 55 L en las condiciones de la explosión, ¿cuántos litros de gas se producen? ***c***) ¿Cuántos gramos de N_2 se producen durante la detonación?

REACTIVOS LIMITANTES (sección 3.7)

3.71 ***a***) Defina los términos *reactivo limitante* y *reactivo en exceso*. ***b***) ¿Por qué las cantidades de productos formados en una reacción están determinadas solo por la cantidad del reactivo limitante? **c**) ¿Por qué la elección de cuál compuesto es el reactivo limitante se debe basar en su número inicial de moles, y no en su masa inicial en gramos?

3.72 ***a***) Defina los términos *rendimiento teórico*, *rendimiento real* y *rendimiento porcentual*. ***b***) ¿Por qué el rendimiento real de una reacción casi siempre es menor que el rendimiento teórico? ***c***) ¿Podrá una reacción tener alguna vez un rendimiento real del 110%?

3.73 Un fabricante de bicicletas tiene 4815 ruedas, 2305 cuadros y 2255 manubrios. ***a***) ¿Cuántas bicicletas se pueden fabricar con estas partes? ***b***) ¿Cuántas partes sobran de cada tipo? ***c***) ¿Cuál es la parte que limita la producción de bicicletas?

3.74 Una planta embotelladora tiene 126,515 botellas con una capacidad de 355 mL, 108,500 tapas y 48,775 L de bebida. ***a***) ¿Cuántas botellas se pueden llenar y tapar? ***b***) ¿Cuánto sobra de cada material? ***c***) ¿Cuál es el componente que limita la producción?

3.75 El hidróxido de sodio reacciona con el dióxido de carbono de la siguiente forma:

$$2\ NaOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l)$$

¿Cuál reactivo es el limitante cuando permitimos la reacción de 1.85 moles de NaOH y 1.00 mol de CO_2? ¿Cuántos moles de Na_2CO_3 se pueden producir? ¿Cuántos moles del reactivo en exceso quedan una vez concluida la reacción?

3.76 El hidróxido de aluminio reacciona con ácido sulfúrico de la siguiente manera:

$$2\ Al(OH)_3(s) + 3\ H_2SO_4(ac) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3(ac) + 6\ H_2O(l)$$

¿Cuál es el reactivo limitante cuando permitimos la reacción de 0.500 moles de $Al(OH)_3$ y 0.500 moles de H_2SO_4? ¿Cuántos

moles de $Al_2(SO_4)_3$ se producen en estas condiciones? ¿Cuántos moles del reactivo en exceso quedan una vez concluida la reacción?

3.77 El burbujeo producido por una tableta de Alka-Seltzer® al disolverse en agua se debe a la reacción entre el bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) y el ácido cítrico ($H_3C_6H_5O_7$):

$$3\,NaHCO_3(ac) + H_3C_6H_5O_7(ac) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) + Na_3C_6H_5O_7(ac)$$

En cierto experimento permitimos la reacción de 1.00 g de bicarbonato de sodio y 1.00 g de ácido cítrico. ***a***) ¿Cuál es el reactivo limitante? ***b***) ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono se forman? ***c***) ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedan una vez que se consume todo el reactivo limitante?



3.78 Uno de los pasos en el proceso comercial para convertir amoniaco en ácido nítrico es la conversión de NH_3 a NO:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$

En cierto experimento, 2.00 g de NH_3 reaccionan con 2.50 g de O_2. ***a***) ¿Cuál es el reactivo limitante? ***b***) ¿Cuántos gramos de NO y de H_2O se forman? ***c***) ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedan una vez que el reactivo limitante se consume por completo? ***d***) Demuestre que los cálculos en los incisos *b*) y *c*) son congruentes con la ley de la conservación de la masa.

3.79 Las soluciones de carbonato de sodio y de nitrato de plata reaccionan para formar carbonato de plata sólido y una disolución de nitrato de sodio. Una disolución que contiene 3.50 g de carbonato de sodio se mezcla con una que contiene 5.00 g de nitrato de plata. ¿Cuántos gramos de carbonato de sodio, nitrato de plata, carbonato de plata y nitrato de sodio están presentes una vez que se completa la reacción?

3.80 Las soluciones de ácido sulfúrico y acetato de plomo(II) reaccionan para formar sulfato de plomo(II) sólido y una solución de ácido acético. Si se mezclan 5.00 g de ácido sulfúrico y 5.00 g de acetato de plomo(II), calcule el número de gramos de ácido sulfúrico, acetato de plomo(II), sulfato de plomo(II) y ácido acético presentes en la mezcla después de que la reacción se completa.

3.81 Cuando el benceno (C_6H_6) reacciona con bromo (Br_2), se obtiene bromobenceno (C_6H_5Br):

$$C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + HBr$$

a) Cuando 30.0 g de benceno reaccionan con 65.0 g de bromo, ¿cuál es el rendimiento teórico de bromobenceno? ***b***) Si el rendimiento real de bromobenceno es de 42.3 g, ¿cuál es el rendimiento porcentual?

3.82 Cuando el etano (C_2H_6) reacciona con cloro (Cl_2), el producto principal es C_2H_5Cl; pero también se obtienen, en pequeñas cantidades, otros productos que contienen Cl, como el $C_2H_4Cl_2$. La formación de estos productos reduce el rendimiento de C_2H_5Cl. ***a***) Calcule el rendimiento teórico de C_2H_5Cl cuando 125 g de C_2H_6 reaccionan con 255 g de Cl_2, suponiendo que C_2H_6 y Cl_2 reaccionan solamente para formar C_2H_2Cl y HCl. ***b***) Calcule el rendimiento porcentual de C_2H_5Cl si la reacción produce 206 g de C_2H_5Cl.

3.83 El sulfuro de hidrógeno es una impureza del gas natural que se debe eliminar. Un método común para eliminarlo es el llamado proceso de Claus, el cual se basa en la reacción:

$$8\,H_2S(g) + 4\,O_2(g) \longrightarrow S_8(l) + 8\,H_2O(g)$$

En condiciones óptimas, el proceso de Claus da como rendimiento un 98% de S_8 a partir de H_2S. Si usted comienza con 30.0 gramos de H_2S y 50.0 gramos de O_2, ¿cuántos gramos de S_8 se producirán, suponiendo un rendimiento del 98%?

3.84 Cuando el sulfuro de hidrógeno gaseoso se burbujea dentro de una disolución de hidróxido de sodio, la reacción forma sulfuro de sodio y agua. ¿Cuántos gramos de sulfuro de sodio se forman si se burbujean 1.25 g de sulfuro de hidrógeno en una disolución que contiene 2.00 g de hidróxido de sodio, suponiendo que el sulfuro de sodio tiene un 92.0% de rendimiento?

EJERCICIOS ADICIONALES

3.85 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para ***a***) la combustión completa del ácido acético (CH_3COOH), el componente activo principal del vinagre; ***b***) la descomposición del hidróxido de calcio sólido en óxido de calcio(II) sólido (cal) y vapor de agua; ***c***) la reacción de combinación entre el níquel metálico y el gas cloro.

3.86 Si 1.5 mol de C_2H_5OH, 1.5 mol de C_3H_8 y 1.5 mol de $CH_3CH_2COCH_3$ arden completamente en oxígeno, ¿cuál produce el mayor número de moles de H_2O? ¿Cuál produce el menor número? Explique sus respuestas.

3.87 La efectividad de los fertilizantes nitrogenados depende tanto de su capacidad para liberar el nitrógeno a las plantas como de la cantidad de nitrógeno que estas pueden liberar. Cuatro de los fertilizantes con nitrógeno más comunes son: amoniaco, nitrato de amonio, sulfato de amonio y urea [$(NH_2)_2CO$]. Clasifique estos fertilizantes en términos del porcentaje en masa de nitrógeno que contienen.

3.88 ***a***) La fórmula molecular del ácido acetilsalicílico (aspirina), uno de los analgésicos más comunes, es $C_9H_8O_4$. ¿Cuántos moles de $C_9H_8O_4$ hay en una tableta de 0.500 g de aspirina? ***b***) ¿Cuántas moléculas de $C_9H_8O_4$ hay en esta tableta? ***c***) ¿Cuántos átomos de carbono hay en una tableta?

3.89 Se investigan cristales muy pequeños compuestos por grupos que van de 1000 a 100,000 átomos, llamados puntos cuánticos, para su uso en dispositivos electrónicos.

a) Un punto cuántico está hecho de silicio sólido con la forma de esfera, con un diámetro de 4 nm. Calcule la masa del punto cuántico, utilizando la densidad del silicio ($2.3\ g/cm^3$).

b) ¿Cuántos átomos de silicio hay en un punto cuántico?

c) La densidad del germanio es $5.325\ g/cm^3$. Si se elabora un punto cuántico de 4 nm de germanio, ¿cuántos átomos de Ge contendrá? Suponga que el punto es una esfera.

3.90 ***a***) Una molécula de un antibiótico conocido como penicilina G tiene una masa de 5.342×10^{-21} g. ¿Cuál es la masa molar de esta penicilina? ***b***) La hemoglobina, la proteína que transporta el oxígeno en los glóbulos rojos, tiene cuatro átomos de hierro por molécula y contiene 0.340% de hierro en masa. Calcule la masa molar de la hemoglobina.

3.91 La serotonina es un compuesto que conduce los impulsos nerviosos a través del cerebro. Contiene 68.2% en masa de C, 6.86% en masa de H, 15.9% en masa de N, y 9.08% en masa de O. Su masa molar es 176 g/mol. Determine su fórmula molecular.

3.92 La dieta del koala se basa exclusivamente en hojas de eucalipto. Su aparato digestivo elimina la toxicidad del aceite de eucalipto, un veneno para otros animales. El elemento activo en el aceite de eucalipto es una sustancia conocida como eucaliptol, la cual contiene 77.87% de C, 11.76% de H y el resto de O. ***a***) ¿Cuál es la fórmula empírica de esta sustancia? ***b***) Un espectro de masas del eucaliptol muestra un pico alrededor de las 154 uma. ¿Cuál es la fórmula molecular de la sustancia?

3.93 La vainillina, el saborizante dominante en la vainilla, contiene C, H y O. Cuando se lleva a cabo la combustión completa de 1.05 g de esta sustancia, se producen 2.43 g de CO_2 y 0.50 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica de la vainillina?

[3.94] Se encontró un compuesto orgánico que contiene solamente C, H y Cl. Cuando se lleva a cabo la combustión completa en el aire de una muestra de 1.50 g del compuesto, se forman 3.52 g de CO_2. En un experimento aparte, el cloro de una muestra de 1.00 g del compuesto se convirtió en 1.27 g de AgCl. Determine la fórmula empírica del compuesto.

[3.95] Se analizó un compuesto, el $KBrO_x$, donde x es desconocido, y se encontró que contiene 52.92% de Br. ¿Cuál es el valor de x?

[3.96] Un elemento X forma un yoduro (XI_3) y un cloruro (XCl_3). El yoduro se convierte cuantitativamente en el cloruro al calentarse en una corriente de cloro gaseoso:

$$2\,XI_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,XCl_3 + 3\,I_2$$

Si tratamos 0.5000 g de XI_3, obtenemos 0.2360 g de XCl_3. ***a***) Calcule la masa atómica del elemento X. ***b***) Identifique el elemento X.

3.97 Un método utilizado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) para determinar la concentración de ozono en el aire consiste en hacer pasar la muestra de aire a través de un "generador de burbujas" que contiene yoduro de sodio, el cual elimina el ozono de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$O_3(g) + 2\,NaI(ac) + H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + I_2(s) + 2\,NaOH(ac)$$

a) ¿Cuántos moles de yoduro de sodio son necesarios para eliminar 5.95×10^{-6} moles de O_3? ***b***) ¿Cuántos gramos de yoduro de sodio son necesarios para eliminar 1.3 mg de O_3?

3.98 Una planta química utiliza energía eléctrica para descomponer disoluciones acuosas de NaCl para generar Cl_2, H_2 y NaOH:

$$2\,NaCl(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(ac) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

Si la planta produce diariamente 1.5×10^6 kg (1500 toneladas métricas) de Cl_2, estime las cantidades producidas de H_2 y NaOH.

3.99 La grasa almacenada en la joroba de un camello es tanto una fuente de energía como de agua. Calcule la masa de H_2O que produce el metabolismo a partir de 1.0 kg de grasa; suponga que la grasa consiste por completo de triestearina ($C_{57}H_{110}O_6$), una grasa animal común, y suponga que durante el metabolismo, la triestearina reacciona con O_2 para formar solamente CO_2 y H_2O.

[3.100] Cuando los hidrocarburos se queman en una cantidad limitada de aire, se forma tanto CO como CO_2. Cuando 0.450 g de un hidrocarburo en particular se queman en el aire, se forman 0.467 g de CO, 0.733 g de CO_2 y 0.450 g de H_2O. ***a***) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto? ***b***) ¿Cuántos gramos de O_2 se utilizaron en la reacción? ***c***) ¿Cuántos gramos se habrían necesitado para una combustión completa?

3.101 Una mezcla de $N_2(g)$ y $H_2(g)$ reacciona dentro de un contenedor cerrado para formar amoniaco, $NH_3(g)$. La reacción cesa antes de que cualquier reactivo se consuma por completo. En este punto están presentes 3.0 moles de N_2, 3.0 moles de H_2 y 3.0 moles de NH_3. ¿Cuántos moles de N_2 y de H_2 estaban presentes originalmente?

[3.102] Si se calienta una mezcla que contiene $KClO_3$, K_2CO_3, $KHCO_3$ y KCl, se producen los gases CO_2, O_2 y H_2O de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$
$$2\,KHCO_3(s) \longrightarrow K_2O(s) + H_2O(g) + 2\,CO_2(g)$$
$$K_2CO_3(s) \longrightarrow K_2O(s) + CO_2(g)$$

El KCl no reacciona en las condiciones de la reacción. Si 100.0 g de la mezcla producen 1.80 g de H_2O, 13.20 g de CO_2 y 4.00 g de O_2, ¿cuál era la composición de la mezcla original? (Suponga una reacción de descomposición completa de la mezcla).

3.103 Cuando se quema una mezcla de 10.0 g de acetileno (C_2H_2) y 10.0 g oxígeno (O_2), la reacción de combustión resultante produce CO_2 y H_2O. ***a***) Escriba la ecuación química balanceada para esta reacción. ***b***) ¿Cuál es el reactivo limitante? ***c***) ¿Cuántos gramos de C_2H_2, O_2, CO_2 y H_2O están presentes después de que la reacción se completa?

3.104 La aspirina ($C_9H_8O_4$) se produce a partir de ácido salicílico ($C_7H_6O_3$) y anhídrido acético ($C_4H_6O_3$):

$$C_7H_6O_3 + C_4H_6O_3 \longrightarrow C_9H_8O_4 + HC_2H_3O_2$$

a) ¿Cuánto ácido salicílico se requiere para producir 1.5×10^2 kg de aspirina, suponiendo que todo el ácido salicílico se convierte en aspirina? ***b***) ¿Cuánto ácido salicílico se requiere si solamente el 80% de este ácido se convierte en aspirina? ***c***) ¿Cuál es el rendimiento teórico de una aspirina si se permite la reacción de 185 kg de ácido salicílico con 125 kg de anhídrido acético? ***d***) Si la situación descrita en el inciso *c*) produce 182 kg de aspirina, ¿cuál es el rendimiento porcentual?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

Estos ejercicios requieren de las habilidades adquiridas en los capítulos anteriores, así como de las habilidades desarrolladas en este capítulo.

3.105 Considere una muestra de carbonato de calcio en la forma de un cubo que mide 2.005 in por lado. Si la muestra tiene una densidad de 2.71 g/cm^3, ¿cuántos átomos de oxígeno contiene?

3.106 ***a***) Le entregan un cubo de plata metálica que mide 1.000 cm por lado. La densidad de la plata es 10.5 g/cm^3. ¿Cuántos átomos hay en el cubo? ***b***) Debido a que los átomos tienen forma esférica, no pueden ocupar todo el espacio del cubo. Los átomos de plata se empacan en un sólido de tal manera que, en realidad, el 74% del volumen del sólido está lleno con átomos de plata. Calcule el volumen de un solo átomo de plata. ***c***) Usando el volumen de un átomo de plata y la fórmula para el volumen de una esfera, calcule el radio de un átomo de plata en angstroms.

3.107 ***a***) Si un automóvil viaja 225 mi con un rendimiento de 20.5 mi/gal de gasolina, ¿cuántos kilogramos de CO_2 se producen? Suponga que la gasolina está compuesta por octano, $C_8H_{18}(l)$, cuya densidad es 0.69 g/mL. ***b***) Repita el cálculo para una camioneta que tiene un rendimiento de 5 mi/gal de gasolina.

3.108 Sección 2.9 En la sección 2.9 se expuso la idea de isomería estructural, con 1-propanol y 2-propanol como ejemplos. Determine cuál de estas propiedades distinguen las dos sustancias: ***a***) el punto de ebullición, ***b***) los resultados de análisis de combustión; ***c***) la masa molecular, ***d***) la densidad a una temperatura y presión dadas. Usted puede comprobar las propiedades de estos dos compuestos en *Wolfram Alpha* (*http://www.wolframalpha.com/*) o en el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.

3.109 Cierta especie de carbón contiene 2.5% en masa de azufre. Cuando se quema este carbón en una planta de energía, el azufre se convierte en dióxido de azufre gaseoso, que es un contaminante. Para reducir las emisiones de dióxido de sulfuro, se usa el óxido de calcio (cal). El dióxido de azufre reacciona con el óxido de calcio para formar sulfito de calcio sólido. ***a***) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. ***b***) Si el carbón se quema en una planta de energía que utiliza 2000 toneladas de carbón al día, ¿cuál es la masa de óxido de calcio necesaria diariamente para eliminar el dióxido de azufre? ***c***) ¿Cuántos gramos de sulfito de calcio se producen diariamente en esta planta?

3.110 El cobre es un excelente conductor eléctrico, utilizado comúnmente en la elaboración de circuitos eléctricos. Para la producción de un circuito impreso en la industria electrónica, se lamina una capa de cobre sobre un tablero de plástico. Después se imprime un patrón de circuito sobre el tablero mediante el uso de un polímero químicamente resistente. Luego, el tablero es expuesto a un baño químico que reacciona con el cobre expuesto, lo que deja el circuito de cobre deseado, el cual se ha protegido mediante la capa adicional de polímero. Por último, un disolvente elimina el polímero. Una reacción que se utiliza para eliminar el cobre expuesto del tablero del circuito es:

$$Cu(s) + Cu(NH_3)_4Cl_2(ac) + 4\,NH_3(ac) \longrightarrow 2\,Cu(NH_3)_4Cl(ac)$$

Una planta necesita producir 5000 tableros de circuito, cada uno con una superficie de 2.0 in $\times$ 3.0 in. Los tableros se cubren con una capa de cobre de 0.65 mm. En un procesamiento posterior, se elimina el 85% del cobre. El cobre tiene una densidad de 8.96 g/cm^3. Calcule las masas de $Cu(NH_3)_4Cl_2$ y NH_3 necesarias para producir los tableros de circuito, suponiendo que la reacción utilizada da un 97% de rendimiento.

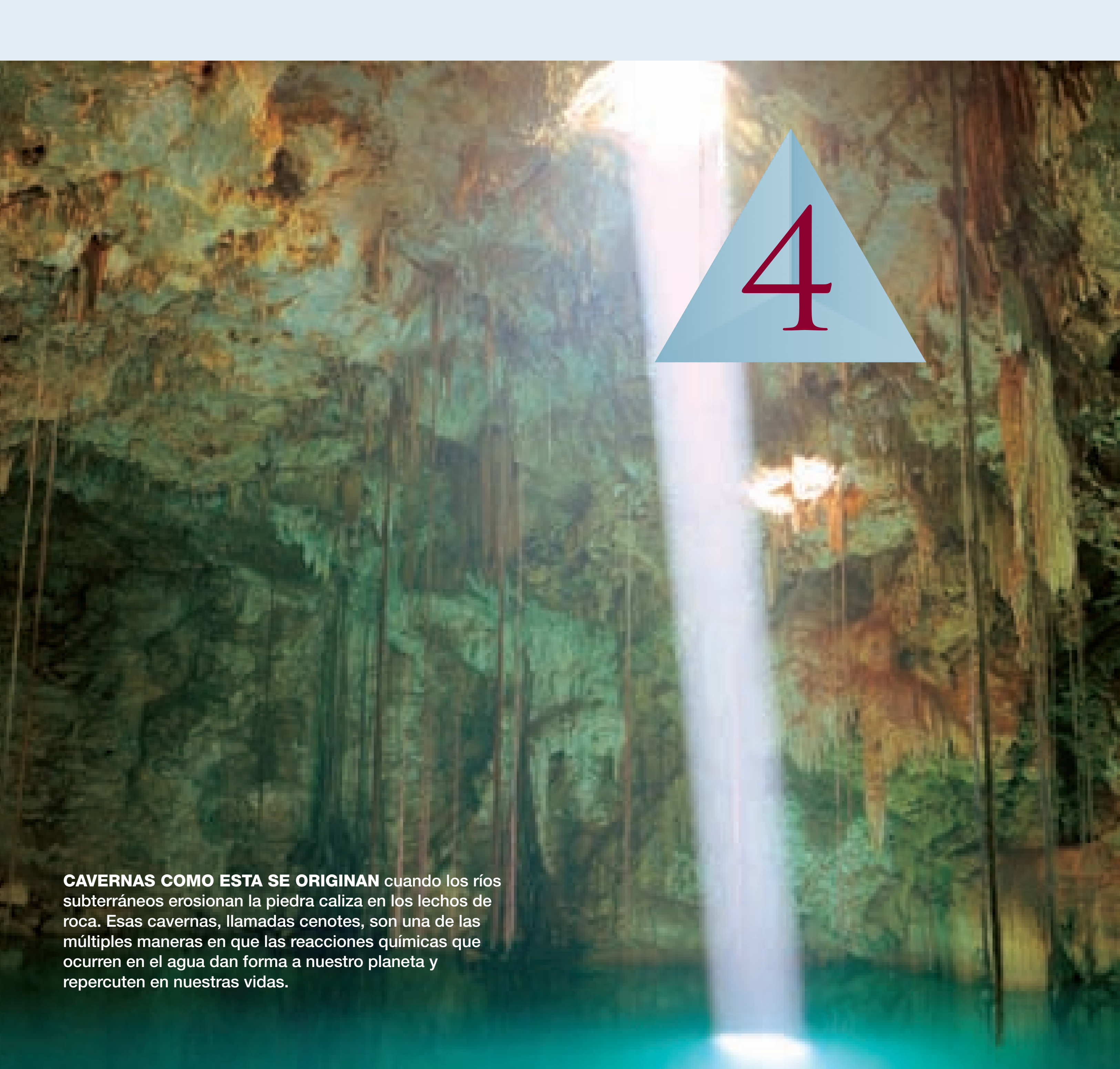
3.111 El cianuro de hidrógeno, HCN, es un gas venenoso. La dosis letal es de aproximadamente 300 mg de HCN por kilogramo de aire inhalado. ***a***) Calcule la cantidad de HCN que produce la dosis letal en un laboratorio pequeño que mide 12 $\times$ 15 $\times$ 8.0 ft. La densidad del aire a 26 °C es de 0.00118 g/cm^3. ***b***) Si el HCN se forma por la reacción de NaCN con un ácido como el H_2SO_4, ¿qué masa de NaCN nos da la dosis letal en el laboratorio?

$$2\,NaCN(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + 2\,HCN(g)$$

c) El HCN se forma cuando se queman fibras sintéticas que contienen Orlón® o Acrilán®. El Acrilán® tiene la fórmula empírica CH_2CHCN, por lo que el HCN es el 50.9% en masa de la fórmula. Una alfombra mide 12 $\times$ 15 ft y contiene 30 oz de fibras de Acrilán® por yarda cuadrada. Si la alfombra se quema, ¿se generará una dosis letal de HCN en la habitación? Suponga que el rendimiento del HCN de las fibras es del 20%, y que se consume el 50% de la alfombra.

3.112 La fuente de oxígeno que permite la combustión interna de un motor dentro de un automóvil es aire. El aire es una mezcla de gases, principalmente N_2 (~79%) y O_2 (~20%). En el cilindro de un motor de automóvil, el nitrógeno puede reaccionar con oxígeno para producir óxido nítrico gaseoso, NO. Mientras se emite NO desde el tubo de escape del automóvil, puede reaccionar con más oxígeno para producir dióxido de nitrógeno gaseoso. ***a***) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para ambas reacciones. ***b***) Tanto el óxido nítrico como el dióxido de nitrógeno son contaminantes que pueden generar lluvia ácida y calentamiento global; colectivamente, se les denomina gases "NO_x". En 2007, Estados Unidos emitió aproximadamente 22 millones de toneladas de dióxido de nitrógeno hacia la atmósfera. ¿Cuántos gramos de dióxido de nitrógeno representa esto? ***c***) La producción de gases NO_x es una reacción secundaria no deseada del proceso de combustión del motor principal que convierte el octano, C_8H_{18}, en CO_2 y agua. Si se utiliza el 85% del oxígeno en un motor para la combustión del octano, y el resto se utiliza para producir dióxido de nitrógeno, calcule cuántos gramos de dióxido de nitrógeno se producirán durante la combustión de 500 gramos de octano.

A CONTINUACIÓN...



CAVERNAS COMO ESTA SE ORIGINAN cuando los ríos subterráneos erosionan la piedra caliza en los lechos de roca. Esas cavernas, llamadas cenotes, son una de las múltiples maneras en que las reacciones químicas que ocurren en el agua dan forma a nuestro planeta y repercuten en nuestras vidas.

4.5 CONCENTRACIONES DE SOLUTOS EN DISOLUCIONES
Aprenderemos cómo la cantidad de un compuesto disuelto en un volumen determinado de una disolución puede expresarse como una *concentración de ese compuesto*. La concentración de un compuesto se define de varias formas; la más común es en moles de compuesto por litro de disolución (*molaridad del soluto X*).

4.6 ESTEQUIOMETRÍA DE REACCIONES EN DISOLUCIÓN Y ANÁLISIS QUÍMICO
Veremos cómo los conceptos de estequiometría y concentración permiten calcular cantidades o concentraciones de sustancias en disolución, mediante un proceso llamado *titulación*.

REACCIONES EN DISOLUCIONES ACUOSAS

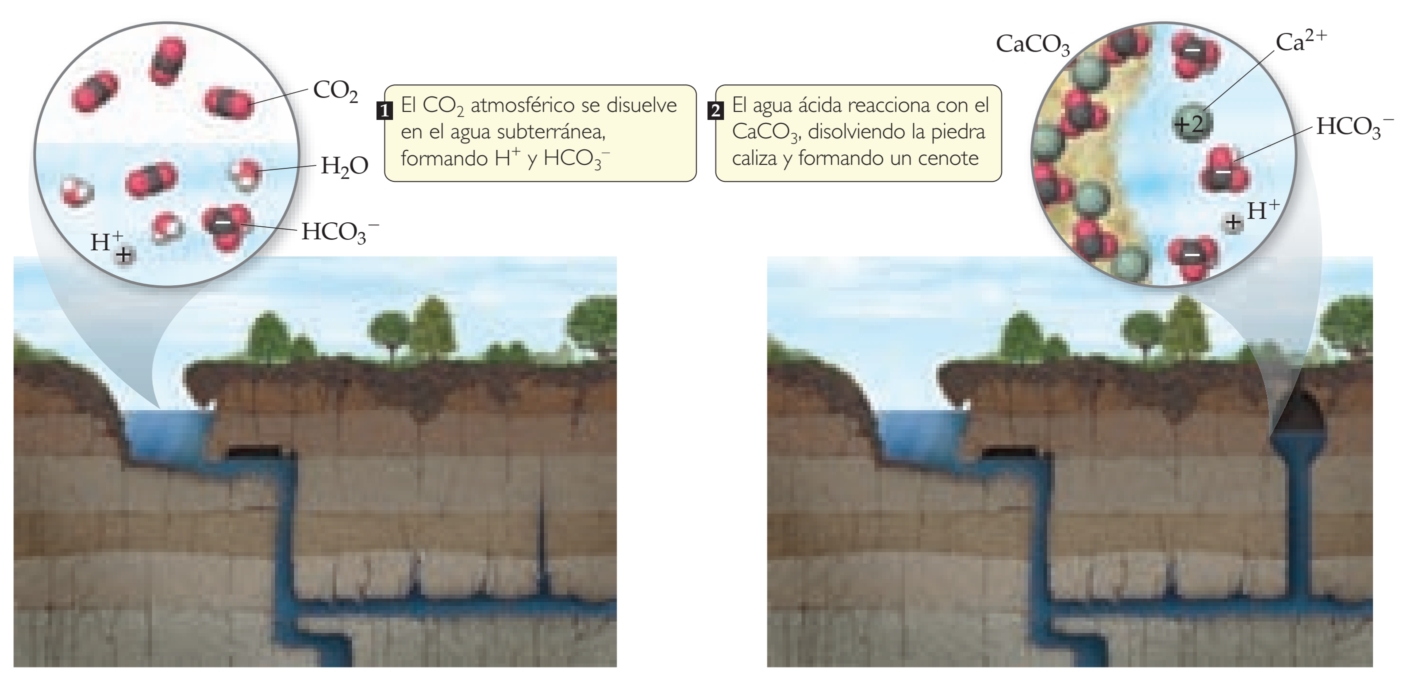
EL AGUA CUBRE CERCA DE DOS TERCIOS de nuestro planeta, y esta sustancia ha sido clave en gran parte de la historia evolutiva de la Tierra. Con bastante certeza, se piensa que la vida se originó en el agua, y la necesidad de agua en todas las formas de vida ha ayudado a determinar diversas estructuras biológicas.

En virtud de la importancia que el agua tiene para la vida, no debería sorprendernos que el desarrollo de las civilizaciones haya estado muy ligado a las fuentes confiables de agua dulce. Durante el primer milenio, la civilización maya fue una de las más avanzadas de la Tierra. Las ciudades-estado mayas cubrieron gran parte de la península de Yucatán, en lo que ahora es la zona más oriental de México. La mitad norte de la península es una planicie compuesta principalmente de rocas de carbonato, como la piedra caliza. Existen pocos lagos y no hay ríos, por lo que los mayas dependían de sumideros llamados *cenotes* para obtener agua (▶ **FIGURA 4.1**).

Las reacciones químicas que ocurren en el agua son responsables de la creación de los cenotes. Cuando el dióxido de carbono, CO_2, se disuelve en agua, la disolución resultante es ligeramente ácida y reacciona con el $CaCO_3$ en la piedra caliza:

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(ac) \longrightarrow Ca(HCO_3)_2(ac) \qquad [4.1]$$

Una disolución en la que el agua es el medio disolvente se conoce como **disolución acuosa**. En este capítulo se examinarán las reacciones químicas que ocurren en disoluciones acuosas. Además, se aplicarán los conceptos de estequiometría aprendidos en el capítulo 3, al estudiar cómo se expresan y se utilizan las concentraciones de las disoluciones.



▲ **FIGURA 4.1** **Formación de un cenote.**

4.1 PROPIEDADES GENERALES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS

Una *disolución* es una mezcla homogénea de dos o más sustancias. (Sección 1.2) La sustancia presente en mayor cantidad se conoce como el **disolvente**, y las demás sustancias se conocen como **solutos**; se dice que estos últimos están *disueltos en* el disolvente. Por ejemplo, cuando una pequeña cantidad de cloruro de sodio (NaCl) se disuelve en una gran cantidad de agua, esta es el disolvente y el cloruro de sodio es el soluto.

Propiedades electrolíticas

A edad temprana se aprende a no colocar aparatos eléctricos en la bañera para evitar electrocutarse, lo cual es una lección útil porque la mayor parte del agua existente en la vida diaria conduce electricidad. Sin embargo, el agua pura tiene baja conducción eléctrica. La conductividad del agua para bañarse se origina en las sustancias disueltas en el agua, no en el agua misma.

No todas las sustancias que se disuelven en agua hacen que la disolución resultante sea conductora. Imagine que prepara dos disoluciones acuosas, una disolviendo una cucharadita de sal de mesa (cloruro de sodio) en una taza de agua, y la otra disolviendo una cucharadita de azúcar de mesa (sacarosa) en una taza de agua (▶ **FIGURA 4.2**). Ambas disoluciones son transparentes e incoloras, pero tienen muy diferentes conductividades eléctricas: la disolución salina es buena conductora de electricidad, mientras que la azucarada no lo es.

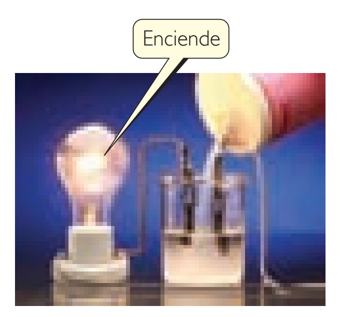
Para que se ilumine la bombilla en el dispositivo de la figura 4.2, debe haber una corriente eléctrica (es decir, un *flujo* de partículas cargadas eléctricamente) entre los dos electrodos inmersos en la disolución. La conductividad del agua pura no es suficiente para completar el circuito eléctrico y encender la bombilla. La situación cambia cuando hay iones presentes en la disolución porque los iones llevan carga eléctrica de un electrodo al otro, completando el circuito. Así, la conductividad de las disoluciones de NaCl indica la presencia de iones. La falta de conductividad de las disoluciones de sacarosa indica la ausencia de iones. Cuando el NaCl se disuelve en agua, la disolución contiene iones Na^+ y Cl^-, cada uno rodeado por moléculas de agua. Cuando la sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) se disuelve en agua, la disolución solo contiene moléculas neutras de sacarosa rodeadas por moléculas de agua.



El agua pura,
$H_2O(l)$
no conduce electricidad



Una disolución de sacarosa,
$C_{12}H_{22}O_{11}(ac)$
no es electrolito y
no conduce la electricidad



Una disolución de cloruro de sodio,
$NaCl(ac)$
es electrolito y
conduce la electricidad

◀ **FIGURA 4.2** **Conductividades eléctricas del agua y de dos disoluciones acuosas.**

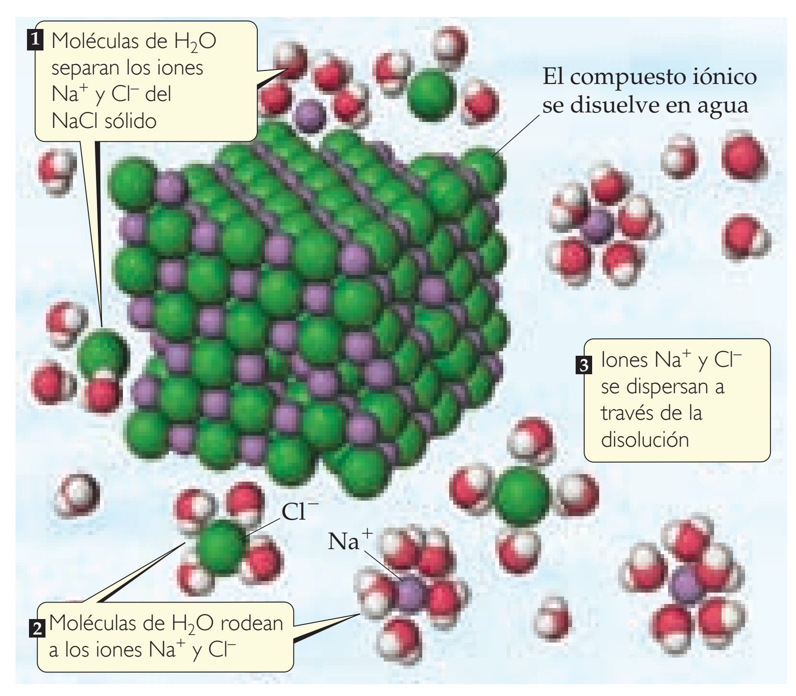
Una sustancia (como el NaCl) cuyas disoluciones acuosas contienen iones se conoce como **electrolito**. Una sustancia (como la $C_{12}H_{22}O_{11}$) que no forma iones en disolución se conoce como **no electrolito**. Las diferentes clasificaciones del NaCl y la $C_{12}H_{22}O_{11}$ se deben en gran medida a que el NaCl es iónico, mientras que la $C_{12}H_{22}O_{11}$ es molecular.

Compuestos iónicos en agua

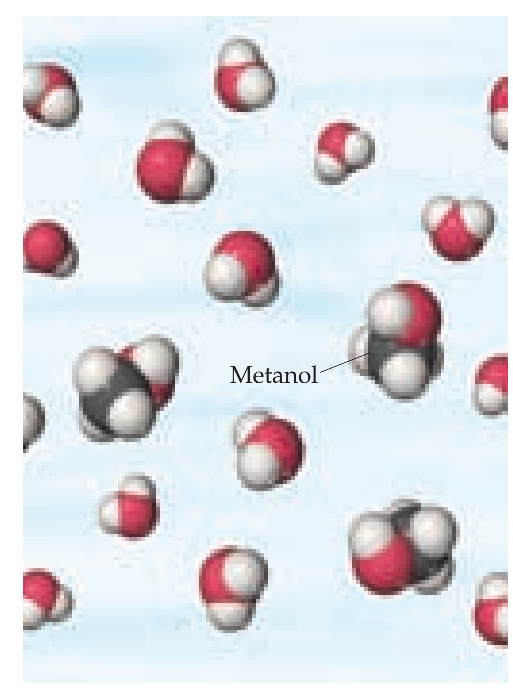
Recuerde de la figura 2.21 que el NaCl sólido consiste de un arreglo ordenado de iones Na^+ y Cl^-. Cuando el NaCl se disuelve en agua, cada ion se separa de la estructura sólida y se dispersa a través de la disolución [▼ **FIGURA 4.3***a*)]. El sólido iónico se *disocia* en sus iones componentes conforme se disuelve.

IMAGINE

¿Cuál disolución, $NaCl(ac)$ o $CH_3OH(ac)$, conduce la electricidad?

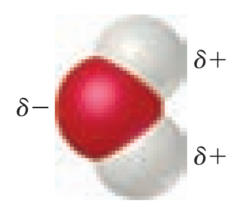


a) Los compuestos iónicos como el cloruro de sodio, NaCl, forman iones cuando se disuelven



b) Las sustancias moleculares como el metanol, CH_3OH, se disuelven sin formar iones

▲ **FIGURA 4.3** **Disolución en agua.** *a*) Cuando un compuesto iónico, como el cloruro de sodio, NaCl, se disuelve en agua, las moléculas de H_2O se separan, para luego rodear y dispersar de manera uniforme los iones en el líquido. *b*) Las sustancias moleculares que se disuelven en agua, como el metanol, CH_3OH, generalmente lo hacen sin formar iones. Se puede pensar que esto es un simple mezclado de dos especies moleculares. En *a*) y *b*) las moléculas de agua se separaron, para que las partículas del soluto puedan verse con mayor claridad.



El agua es un disolvente muy efectivo para compuestos iónicos. Aunque el H_2O es una molécula eléctricamente neutra, el átomo de O es rico en electrones y tiene una carga parcial negativa, denotada con δ^-. Cada átomo de H tiene una carga parcial positiva, denotada con δ^+. Los cationes son atraídos por el extremo negativo del H_2O, y los aniones son atraídos por el extremo positivo.

Cuando un compuesto iónico se disuelve, los iones son rodeados por moléculas de H_2O, como se muestra en la figura 4.3*a*). Se dice que los iones están *solvatados*. En las ecuaciones químicas, estos iones se denotan escribiéndolos como $Na^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$, donde *ac* es una abreviatura de *acuoso*.  (Sección 3.1) La **solvatación** ayuda a estabilizar a los iones en disolución y evita que los cationes y los aniones se recombinen. Además, debido a que los iones y sus corazas de moléculas de agua que los rodean pueden moverse libremente, los iones se dispersan de manera uniforme a través de la disolución.

Por lo general, es posible predecir la naturaleza de los iones en una disolución de un compuesto iónico, a partir del nombre químico de la sustancia. Por ejemplo, el sulfato de sodio (Na_2SO_4) se disocia en iones sodio (Na^+) y en iones sulfato (SO_4^{2-}). El lector deberá recordar las fórmulas y las cargas de iones comunes (tablas 2.4 y 2.5), para comprender las formas en que existen los compuestos iónicos en disolución acuosa.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué especies se encuentran disueltas en una disolución de
a) KCN?
b) $NaClO_4$?

Compuestos moleculares en agua

Cuando un compuesto molecular se disuelve en agua, la disolución generalmente consiste en moléculas intactas dispersas a través de la disolución. En consecuencia, la mayoría de los compuestos moleculares son no electrolitos. Como se ha visto, el azúcar de mesa (sacarosa) es un no electrolito. Como otro ejemplo, una disolución de metanol (CH_3OH) en agua consiste completamente en moléculas de CH_3OH dispersas en el agua [figura 4.3*b*)].

Unas cuantas sustancias moleculares tienen disoluciones acuosas que contienen iones. Los ácidos son los más importantes de estas disoluciones. Por ejemplo, cuando el HCl(*g*) se disuelve en agua para formar ácido clorhídrico, HCl(*ac*), se *ioniza*; es decir, se disocia en iones $H^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$.

Electrolitos fuertes y débiles

Los electrolitos difieren en cuanto a su capacidad de conducir la electricidad. Los **electrolitos fuertes** son aquellos solutos que existen completamente, o casi por completo, como iones en disolución. En esencia, todos los compuestos iónicos solubles en agua (como el NaCl) y algunos compuestos moleculares (como el HCl) son electrolitos fuertes. Los **electrolitos débiles** son aquellos solutos que existen en su mayoría en forma de moléculas neutras en disolución, con solo una pequeña fracción en forma de iones. Por ejemplo, en muchas disoluciones de ácido acético (CH_3COOH), la mayor parte del soluto está presente como moléculas de $CH_3COOH(ac)$; solo una fracción del CH_3COOH se disocia en iones $H^+(ac)$ y $CH_3COO^-(ac)$.*

Se debe ser cuidadoso para no confundir el grado en que se disuelve un electrolito (su solubilidad) con su calidad de fuerte o débil. Por ejemplo, el CH_3COOH es extremadamente soluble en agua, pero es un electrolito débil. Por otra parte, el $Ca(OH)_2$ no es muy soluble en agua, pero la cantidad de sustancia que se disuelve se disocia casi por completo. Así, el $Ca(OH)_2$ es un electrolito fuerte.

Cuando un electrolito débil como el ácido acético se ioniza en disolución, la reacción se escribe en la forma

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac) \qquad [4.2]$$

Las dos flechas apuntando en direcciones opuestas indican que la reacción es significativa en ambas direcciones. En cualquier momento dado, algunas moléculas de CH_3COOH se

*La fórmula química del ácido acético algunas veces se escribe como $HC_2H_3O_2$, de manera que la fórmula se parezca a la de otros ácidos comunes, como el HCl. La fórmula CH_3COOH da cuenta de la estructura molecular del ácido acético, con el H ácido unido al átomo de O al final de la fórmula.

ionizan para formar iones H^+ y CH_3COO^-, pero algunos otros iones H^+ y CH_3COO^- se vuelven a combinar para formar CH_3COOH. El balance entre estos procesos opuestos determina las cantidades relativas de iones y de moléculas neutras. Este balance produce un estado de **equilibrio químico** en el cual las cantidades relativas de cada tipo de ion o molécula que participan en la reacción son constantes en el tiempo. Los químicos utilizan dos flechas que señalan en sentidos opuestos para representar la ionización de electrolitos débiles, y una sola flecha para representar la ionización de electrolitos fuertes. Puesto que el HCl es un electrolito fuerte, la ecuación para su ionización se escribe como:

$$HCl(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad [4.3]$$

La ausencia de una flecha inversa indica que los iones H^+ y Cl^- no tienen tendencia a recombinarse para formar moléculas de HCl.

En las siguientes secciones se verá cómo utilizar la composición de un compuesto para predecir si este es un electrolito fuerte, débil o un no electrolito. Por el momento, solo debe recordar que *los compuestos iónicos solubles en agua son electrolitos fuertes.* Los compuestos iónicos se distinguen por estar formados por metales y no metales [por ejemplo, el NaCl, el $FeSO_4$ y el $Al(NO_3)_3$]. Los compuestos que contienen el ion amonio, NH_4^+ [por ejemplo, el NH_4Br y el $(NH_4)_2CO_3$], son excepciones a esta regla general.

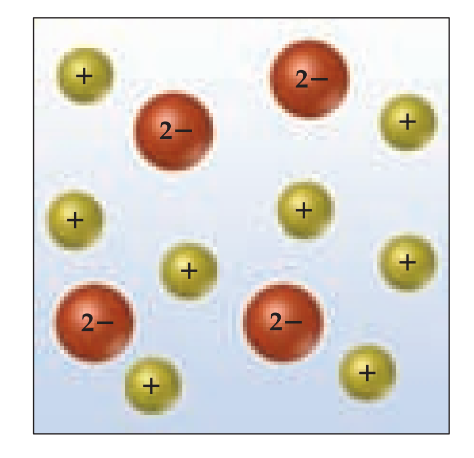


PIÉNSELO UN POCO

¿Qué soluto ocasionará que la bombilla en la figura 4.2 ilumine con mayor intensidad, CH_3OH, NaOH o CH_3COOH?

EJERCICIO RESUELTO 4.1 **Cómo relacionar la cantidad relativa de aniones y cationes con sus fórmulas químicas**

El diagrama de la derecha representa una disolución acuosa de uno de los siguientes compuestos: $MgCl_2$, KCl o K_2SO_4. ¿Cuál es la disolución que el diagrama representa mejor?



SOLUCIÓN

Análisis Se pide asociar las esferas cargadas del diagrama con los iones presentes en una disolución de una sustancia iónica.

Estrategia Se examina cada sustancia iónica mencionada en el planteamiento del problema, para determinar las cantidades relativas y las cargas de sus iones. Entonces se correlacionan estas especies iónicas con las que se muestran en el diagrama.

Solución El diagrama muestra el doble de cationes que de aniones, lo cual es congruente con la fórmula K_2SO_4.

Comprobación Observe que la carga neta del diagrama es cero, como debe ser si representa a una sustancia iónica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Si usted tuviera que dibujar diagramas representando disoluciones acuosas de ***a***) $NiSO_4$, ***b***) $Ca(NO_3)_2$, ***c***) Na_3PO_4, ***d***) $Al_2(SO_4)_3$, ¿cuántos aniones dibujaría si el diagrama tuviera seis cationes?

Respuestas: ***a***) 6, ***b***) 12, ***c***) 2, ***d***) 9



4.2 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

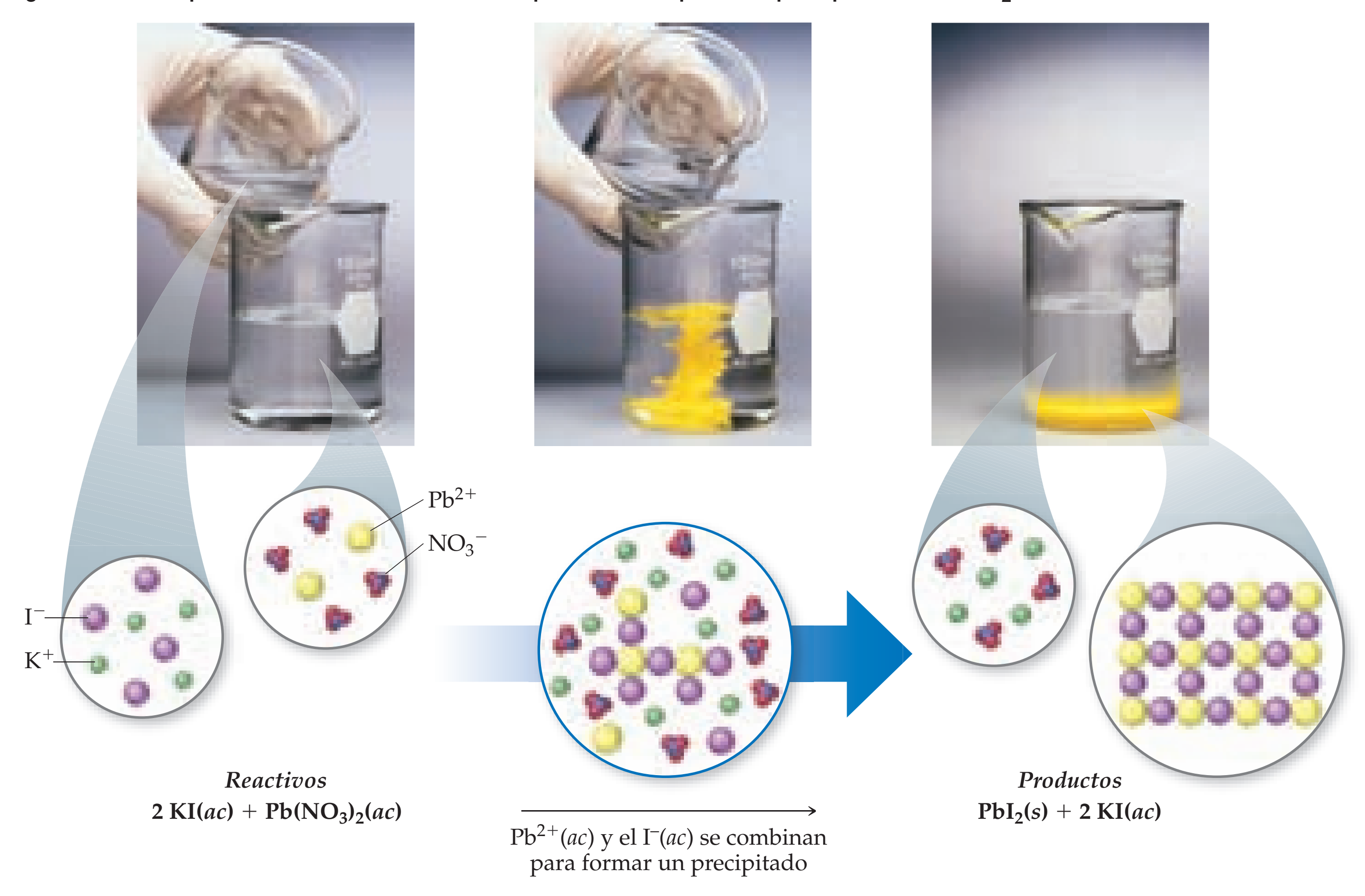
La ▶ **FIGURA 4.4** muestra la mezcla de dos disoluciones transparentes e incoloras. Una de ellas contiene yoduro de potasio, KI, disuelto en agua, y la otra contiene nitrato de plomo, $Pb(NO_3)_2$, disuelto en agua. La reacción entre estos dos solutos genera un sólido amarillo insoluble en agua. Las reacciones que dan como resultado la formación de un producto insoluble se conocen como **reacciones de precipitación**. Un **precipitado** es un sólido insoluble formado por una reacción en disolución. En la figura 4.4, el precipitado es yoduro de plomo (PbI_2), un compuesto que tiene muy poca solubilidad en agua:

$$Pb(NO_3)_2(ac) + 2\,KI(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2\,KNO_3(ac) \qquad [4.4]$$

El otro producto de esta reacción, nitrato de potasio (KNO_3), permanece en disolución.

IMAGINE

¿Cuáles iones permanecen en disolución después de completar la precipitación de PbI_2?



▲ **FIGURA 4.4 Una reacción de precipitación.**

Las reacciones de precipitación ocurren cuando pares de iones, con cargas opuestas, se atraen entre sí tan fuertemente que forman un sólido iónico insoluble. Para predecir si ciertas combinaciones de iones forman compuestos insolubles, se deben considerar algunas reglas concernientes a las solubilidades de compuestos iónicos comunes.

Reglas de solubilidad para compuestos iónicos

La **solubilidad** de una sustancia a una temperatura determinada es la cantidad máxima de esa sustancia que puede disolverse en una cierta cantidad de disolvente a la temperatura indicada. En nuestras explicaciones, a cualquier sustancia con una solubilidad menor que 0.01 mol/L se le llamará *insoluble*. En esos casos, la atracción entre iones con cargas opuestas en el sólido es demasiado grande para que las moléculas de agua separen de manera significativa a los iones; la sustancia permanece prácticamente sin disolver.

Por desgracia, no existen reglas basadas en propiedades físicas sencillas, como la carga iónica, que ayuden a predecir si un compuesto iónico en particular será soluble. Sin embargo, las observaciones experimentales han llevado a reglas para predecir la solubilidad de los compuestos iónicos. Por ejemplo, los experimentos indican que todos los compuestos iónicos comunes que contienen el anión nitrato, NO_3^-, son solubles en agua. La ▶ **TABLA 4.1** resume las reglas de solubilidad de algunos compuestos iónicos comunes. Esta tabla está organizada de acuerdo con el anión del compuesto, pero también revela hechos muy importantes sobre los cationes. Observe que *todos los compuestos iónicos comunes formados por los iones de metales alcalinos (grupo 1A de la tabla periódica) y por el ion amonio* (NH_4^+) *son solubles en agua*.

TABLA 4.1 • Reglas de solubilidad para compuestos iónicos comunes en agua

Compuestos iónicos solubles		Excepciones importantes
Compuestos que contienen	NO_3^-	Ninguna
	CH_3COO^-	Ninguna
	Cl^-	Compuestos de Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	Br^-	Compuestos de Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	I^-	Compuestos de Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	SO_4^{2-}	Compuestos de Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
Compuestos iónicos insolubles		**Excepciones importantes**
Compuestos que contienen	S^{2-}	Compuestos de NH_4^+, los cationes de metales alcalinos, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}
	CO_3^{2-}	Compuestos de NH_4^+ y los cationes de metales alcalinos
	PO_4^{3-}	Compuestos de NH_4^+ y los cationes de metales alcalinos
	OH^-	Compuestos de NH_4^+, cationes de metales alcalinos, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}

EJERCICIO RESUELTO 4.2 Uso de las reglas de solubilidad

Clasifique los siguientes compuestos iónicos como solubles o insolubles en agua: ***a***) carbonato de sodio, Na_2CO_3, ***b***) sulfato de plomo, $PbSO_4$.

SOLUCIÓN

Análisis Se proporcionan los nombres y las fórmulas de dos compuestos iónicos, y se pide predecir si son solubles o insolubles en agua.

Estrategia Puede utilizarse la tabla 4.1 para responder la pregunta. Así, es necesario enfocarse en el anión de cada compuesto porque la tabla está organizada por aniones.

Solución

a) De acuerdo con la tabla 4.1, la mayoría de los carbonatos son insolubles. Pero los carbonatos de cationes de metales alcalinos (como el ion sodio) son una excepción a esta regla y son solubles. Por lo tanto, el Na_2CO_3 es soluble en agua.

b) La tabla 4.1 indica que aunque la mayoría de los sulfatos son solubles en agua, el sulfato de Pb^{2+} es una excepción. Así, el $PbSO_4$ es insoluble en agua.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Clasifique los siguientes compuestos como solubles o insolubles en agua: ***a***) hidróxido de cobalto(II), ***b***) nitrato de bario, ***c***) fosfato de amonio.

Respuestas: ***a***) insoluble, ***b***) soluble, ***c***) soluble

Para predecir si se forma un precipitado cuando se mezclan disoluciones acuosas de dos electrolitos fuertes, se debe: **1.** observar los iones presentes en los reactivos, **2.** considerar las posibles combinaciones de catión-anión, y **3.** utilizar la tabla 4.1 para determinar si cualquiera de estas combinaciones es insoluble. Por ejemplo, ¿se formará un precipitado cuando se mezclen disoluciones de $Mg(NO_3)_2$ y NaOH? Ambas sustancias son compuestos iónicos solubles y electrolitos fuertes. Al mezclar las disoluciones primero se produce una disolución que contiene iones Mg^{2+}, NO_3^-, Na^+ y OH^-. ¿Alguno de los cationes interactuará con alguno de los aniones para formar un compuesto insoluble? A partir de la tabla 4.1 se sabe que el $Mg(NO_3)_2$ y el NaOH son solubles en agua, así que nuestras posibilidades son Mg^{2+} con OH^- y Na^+ con NO_3^-. En la tabla 4.1 se observa que los hidróxidos generalmente son insolubles. Debido a que el Mg^{2+} no es una excepción, el $Mg(OH)_2$ es insoluble y, por lo tanto, forma un precipitado. Sin embargo, el $NaNO_3$ es soluble, de manera que el Na^+ y el NO_3^- permanecen en disolución. La ecuación balanceada para la reacción de precipitación es

$$Mg(NO_3)_2(ac) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + 2\,NaNO_3(ac) \qquad [4.5]$$

Reacciones de intercambio (metátesis)

En la ecuación 4.5, observe que los cationes de los dos reactivos intercambian aniones, el Mg^{2+} se queda con el OH^-, y el Na^+ se queda con el NO_3^-. Las fórmulas químicas de los productos se basan en las cargas de los iones: se necesitan dos iones OH^- para generar un

compuesto neutro con Mg^{2+}, y un ion NO_3^- para dar un compuesto neutro con Na^+. (Sección 2.7) *La ecuación solo puede balancearse después de que se han determinado las fórmulas químicas de los productos.*

Las reacciones donde los cationes y los aniones parecen intercambiar compañeros conforman la ecuación general:

$$AX + BY \longrightarrow AY + BX \quad [4.6]$$

Ejemplo: $$AgNO_3(ac) + KCl(ac) \longrightarrow AgCl(s) + KNO_3(ac)$$

Se conocen como **reacciones de intercambio** o **reacciones de metátesis** (que en griego significa "transponer"). Las reacciones de precipitación cumplen con este patrón, como lo hacen muchas reacciones de neutralización entre ácidos y bases (esto se verá en la sección 4.3).

Para completar y balancear la ecuación de una reacción de metátesis, se siguen estos pasos:

1. Utilice las fórmulas químicas de los reactivos para determinar los iones que están presentes.
2. Escriba las fórmulas químicas de los productos, combinando el catión de un reactivo con el anión del otro, mediante las cargas iónicas para determinar los subíndices en las fórmulas químicas.
3. Verifique las solubilidades en agua de los productos. Para que ocurra una reacción de precipitación, al menos un producto debe ser insoluble en agua.
4. Balancee la ecuación.

EJERCICIO RESUELTO 4.3 Predicción de una reacción de metátesis

a) Prediga la identidad del precipitado que se forma cuando se mezclan las disoluciones acuosas de $BaCl_2$ y K_2SO_4. ***b***) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción.

SOLUCIÓN

Análisis Tenemos dos reactivos iónicos y se debe predecir el producto insoluble que forman.

Estrategia Es necesario anotar los iones presentes en los reactivos e intercambiar los aniones entre los dos cationes. Una vez escritas las fórmulas químicas para estos productos, se consulta la tabla 4.1 para determinar cuál es insoluble en agua. Si se conocen los productos, entonces también es posible escribir la ecuación para la reacción.

Solución

a) Los reactivos contienen iones Ba^{2+}, Cl^-, K^+ y SO_4^{2-}. El intercambio de aniones da $BaSO_4$ y KCl. De acuerdo con la tabla 4.1, la mayoría de los compuestos de SO_4^{2-} son solubles, pero aquellos con Ba^{2+} no lo son. Así, el $BaSO_4$ es insoluble y se precipitará de la disolución. Por otra parte, el KCl es soluble.

b) Por el inciso *a*) se conocen las fórmulas químicas de los productos, $BaSO_4$ y KCl. La ecuación balanceada es

$$BaCl_2(ac) + K_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2\,KCl(ac)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) ¿Qué compuesto se precipita cuando se mezclan las disoluciones acuosas de $Fe_2(SO_4)_3$ y LiOH? ***b***) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. ***c***) ¿Se formará un precipitado cuando se mezclan las disoluciones de $Ba(NO_3)_2$ y KOH?

Respuestas: ***a***) $Fe(OH)_3$, ***b***) $Fe_2(SO_4)_3(ac) + 6\,LiOH(ac) \longrightarrow 2\,Fe(OH)_3(s) +$ $3\,Li_2SO_4(ac)$, ***c***) no [los dos productos posibles $Ba(OH)_2$ y KNO_3, son solubles en agua]

Ecuaciones iónicas

Al escribir ecuaciones químicas para reacciones en disolución acuosa, resulta útil indicar si las sustancias disueltas están presentes predominantemente como iones o como moléculas. Otra vez, considere la reacción de precipitación entre el $Pb(NO_3)_2$ y el 2 KI:

$$Pb(NO_3)_2(ac) + 2\,KI(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2\,KNO_3(ac)$$

Una ecuación escrita de esta manera, mostrando las fórmulas químicas completas de los reactivos y productos, se conoce como **ecuación molecular** porque exhibe las fórmulas

químicas sin indicar su carácter iónico. Debido a que el $Pb(NO_3)_2$, el KI y el KNO_3 son compuestos iónicos solubles en agua y, por lo tanto, electrolitos fuertes, se puede escribir la ecuación en una forma que indica cuáles especies existen como iones en la disolución:

$$Pb^{2+}(ac) + 2\,NO_3^-(ac) + 2\,K^+(ac) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2\,K^+(ac) + 2\,NO_3^-(ac) \quad [4.7]$$

Una ecuación escrita en esta forma, con todos los electrolitos fuertes solubles mostrados como iones, se conoce como **ecuación iónica completa**.

Observe que el $K^+(ac)$ y el $NO_3^-(ac)$ aparecen en ambos lados de la ecuación 4.7. Los iones que aparecen en formas idénticas en ambos lados de una ecuación iónica completa, conocidos como **iones espectadores**, no desempeñan un papel directo en la reacción. Cuando los iones espectadores se omiten en la ecuación (se eliminan como las cantidades algebraicas), se obtiene la **ecuación iónica neta**, la cual solo incluye los iones y las moléculas directamente implicados en la reacción:

$$Pb^{2+}(ac) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s) \quad [4.8]$$

Como la carga se conserva en las reacciones, entonces la suma de las cargas iónicas debe ser la misma en ambos lados de una ecuación iónica neta balanceada. En este caso, la carga 2+ del catión y las dos cargas 1− de los aniones suman cero, la carga del producto eléctricamente neutro. *Si cada ion en una ecuación iónica completa es un espectador, entonces no ocurre reacción alguna.*



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles iones, si los hay, son iones espectadores en la reacción
$AgNO_3(ac) + NaCl(ac) \longrightarrow AgCl(s) + NaNO_3(ac)$?

Las ecuaciones iónicas netas ilustran las similitudes entre diversas reacciones donde participan electrolitos. Por ejemplo, la ecuación 4.8 expresa la característica esencial de la reacción de precipitación entre cualquier electrolito fuerte que contiene $Pb^{2+}(ac)$ y cualquier electrolito fuerte que contiene $I^-(ac)$: los iones se combinan para formar un precipitado de PbI_2. Así, una ecuación iónica neta demuestra que más de un conjunto de reactivos puede generar la misma reacción neta. Por ejemplo, las disoluciones acuosas de KI y MgI_2 comparten muchas similitudes químicas porque ambos contienen iones I^-. Cualquier disolución al mezclarse con una disolución de $Pb(NO_3)_2$ produce $PbI_2(s)$. Por otra parte, la ecuación iónica completa identifica a los reactivos reales que participan en una reacción.

Los siguientes pasos resumen el procedimiento para escribir ecuaciones iónicas netas:

1. Escriba una ecuación molecular balanceada para la reacción.
2. Rescriba la ecuación para mostrar los iones que se forman en la disolución, cuando cada electrolito fuerte soluble se disocia en sus iones. *Solo los electrolitos fuertes disueltos en disoluciones acuosas se escriben en forma iónica.*
3. Identifique y elimine los iones espectadores.

EJERCICIO RESUELTO 4.4 Escritura de una ecuación iónica neta

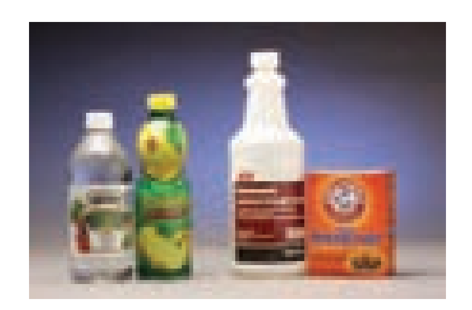
Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de precipitación que ocurre cuando se mezclan las disoluciones acuosas de cloruro de calcio y carbonato de sodio.

SOLUCIÓN

Análisis Nuestra tarea es escribir una ecuación iónica neta para una reacción de precipitación, dados los nombres de los reactivos presentes en disolución.

Estrategia Primero se escriben las fórmulas químicas de los reactivos y productos, y después se determina cuál producto es insoluble. Luego se escribe y se balancea la ecuación molecular. Posteriormente, se escribe cada electrolito fuerte soluble como iones separados para obtener la ecuación iónica completa. Por último, se eliminan los iones espectadores para lograr la ecuación iónica neta.

Solución El cloruro de calcio está compuesto por iones calcio, Ca^{2+}, y iones cloruro, Cl^-; así, una disolución acuosa de la sustancia se representa como $CaCl_2(ac)$. El carbonato de sodio está compuesto por iones Na^+ y CO_3^{2-}; entonces, una disolución acuosa del compuesto se representa como $Na_2CO_3(ac)$. En las ecuaciones moleculares para reacciones de precipitación, los



▲ **FIGURA 4.5 El vinagre y el jugo de limón son ácidos domésticos. El amoniaco y el bicarbonato de sodio son bases comunes en el hogar.**

aniones y los cationes parecen intercambiar compañeros. Por lo tanto, se coloca el Ca^{2+} con el CO_3^{2-} para dar $CaCO_3$, y el Na^+ con el Cl^- para obtener NaCl. De acuerdo con las reglas de solubilidad de la tabla 4.1, el $CaCO_3$ es insoluble y el NaCl es soluble. La ecuación molecular balanceada es

$$CaCl_2(ac) + Na_2CO_3(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2\,NaCl(ac)$$

En una ecuación iónica completa, *solo* los electrolitos fuertes disueltos (como los compuestos iónicos solubles) se escriben como iones independientes. Como lo indican los rótulos (*ac*), el $CaCl_2$, Na_2CO_3 y NaCl están disueltos en la disolución. Aún más, todos ellos son electrolitos fuertes. El $CaCO_3$ es un compuesto iónico, pero no es soluble. La fórmula de cualquier compuesto insoluble no se escribe en forma de sus iones componentes. Así, la ecuación iónica completa es

$$Ca^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac) + 2\,Na^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2\,Na^+(ac) + 2\,Cl^-(ac)$$

El Cl^- y el Na^+ son iones espectadores. Al eliminarlos, se obtiene la siguiente ecuación iónica neta:

$$Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

Comprobación Nuestro resultado puede comprobarse al confirmar que ambos elementos y la carga eléctrica están balanceados. Cada lado tiene un Ca, un C y tres O, y la carga neta de cada lado es igual a 0.

Comentario Si ninguno de los iones de una ecuación iónica se elimina de la disolución o cambia de alguna manera, entonces todos ellos son iones espectadores y la reacción no ocurre.

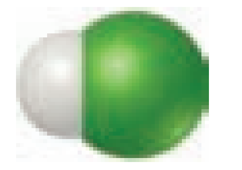
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de precipitación que ocurre cuando se mezclan las disoluciones acuosas de nitrato de plata y fosfato de potasio.

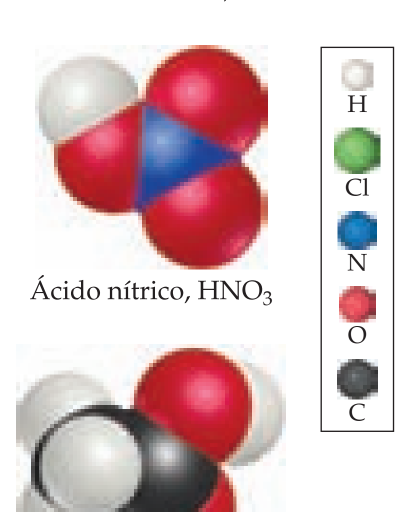
Respuesta: $3\,Ag^+(ac) + PO_4^{3-}(ac) \longrightarrow Ag_3PO_4(s)$

4.3 ÁCIDOS, BASES Y REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN

Muchos ácidos y bases son sustancias industriales y domésticas (◀ **FIGURA 4.5**), y algunos son componentes importantes de fluidos biológicos. Por ejemplo, el ácido clorhídrico es un valioso compuesto químico industrial y el principal constituyente del jugo gástrico del ser humano. Los ácidos y las bases también son electrolitos comunes.



Ácido clorhídrico, HCl



Ácido nítrico, HNO_3

Ácido acético, CH_3COOH

▲ **FIGURA 4.6 Modelos moleculares de tres ácidos comunes.**

Ácidos

Como se expresa en la sección 2.8, los **ácidos** son sustancias que se ionizan en disoluciones acuosas para formar iones hidrógeno $H^+(ac)$. Debido a que el átomo de hidrógeno consiste en un protón y un electrón, el H^+ es simplemente un protón. Así, los ácidos se conocen frecuentemente como *donadores de protones*. En la ◀ **FIGURA 4.6**. se muestran los modelos moleculares de tres ácidos comunes.

Los protones en disolución acuosa están solvatados por moléculas de agua, justo como lo están otros cationes [figura 4.3*a*)]. Por lo tanto, al escribir ecuaciones químicas que implican protones en agua, se expresa $H^+(ac)$.

Las moléculas de diferentes ácidos se ionizan para formar diferentes cantidades de iones H^+. Tanto el HCl como el HNO_3 son ácidos *monopróticos*, los cuales producen un H^+ por molécula de ácido. El ácido sulfúrico, H_2SO_4, es un ácido *diprótico*, ya que da dos H^+ por molécula de ácido. La ionización del H_2SO_4 y otros ácidos dipróticos ocurre en dos pasos:

$$H_2SO_4(ac) \longrightarrow H^+(ac) + HSO_4^-(ac) \qquad [4.9]$$

$$HSO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \qquad [4.10]$$

Aunque el H_2SO_4 es un electrolito fuerte, solo la primera ionización (ecuación 4.9) es completa. Así, las disoluciones acuosas de ácido sulfúrico contienen una mezcla de $H^+(ac)$, HSO_4^- (*ac*) y SO_4^{2-} (*ac*).

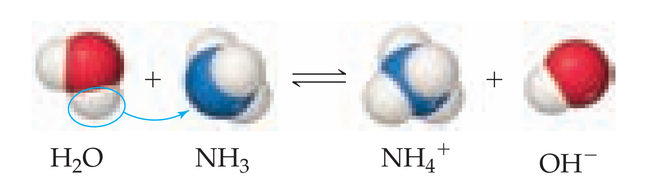
La molécula CH_3COOH (ácido acético) que se ha mencionado frecuentemente es el principal componente del vinagre. El ácido acético tiene cuatro hidrógenos, como muestra la figura 4.6, pero solo uno de ellos, el H en el grupo COOH, se ioniza en agua. Los otros tres hidrógenos están unidos al carbono y no rompen sus enlaces C—H en agua.

PIÉNSELO UN POCO

La fórmula estructural del ácido cítrico, un componente principal de los frutos cítricos, es:

```
        H
        |
   H—C—COOH
        |
 HO—C—COOH
        |
   H—C—COOH
        |
        H
```

¿Cuántos $H^+(ac)$ pueden generarse a partir de cada molécula de ácido cítrico, cuando este se disuelve en agua?



▲ **FIGURA 4.7 Transferencia del ion hidrógeno.** Una molécula de H_2O actúa como donador de protones (ácido), y el NH_3 participa como un receptor de protones (base). Solo una fracción de las moléculas del NH_3 reacciona con H_2O. En consecuencia, el NH_3 es un electrolito débil.

Bases

Las **bases** son sustancias que aceptan (reaccionan con) iones H^+. Las bases producen iones hidróxido (OH^-) cuando se disuelven en agua. Los compuestos de hidróxidos iónicos, como el NaOH, KOH y $Ca(OH)_2$, se encuentran entre las bases más comunes. Cuando se disuelven en agua, se disocian en sus iones componentes e introducen iones OH^- en la disolución.

Los compuestos que no contienen iones OH^- también pueden ser bases. Por ejemplo, el amoniaco (NH_3) es una base común. Cuando se añade al agua, este acepta un ion H^+ de la molécula de agua y entonces produce un ion OH^- (▶ **FIGURA 4.7**):

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \quad [4.11]$$

El amoniaco es un electrolito débil porque solo un pequeño porcentaje del NH_3 puesto inicialmente en la disolución se transforma en iones NH_4^+ y OH^-.

Ácidos y bases fuertes y débiles

Los ácidos y las bases que son electrolitos fuertes (porque están completamente ionizados en disolución) se conocen como **ácidos fuertes** y **bases fuertes**. Aquellos que son electrolitos débiles (porque están parcialmente ionizados) se conocen como **ácidos débiles** y **bases débiles**. Cuando la reactividad solo depende de la concentración de $H^+(ac)$, los ácidos fuertes son más reactivos que los ácidos débiles. Sin embargo, la reactividad de un ácido puede depender del anión así como de la concentración de $H^+(ac)$. Por ejemplo, el ácido fluorhídrico (HF) es un ácido débil (solo se ioniza de forma parcial en disolución acuosa), pero es muy reactivo y ataca vigorosamente a muchas sustancias, incluido el vidrio. Esta reactividad se debe a la acción combinada de $H^+(ac)$ y $F^-(ac)$.

La ▼ **TABLA 4.2** lista los ácidos y las bases fuertes más comunes. Es conveniente que el lector los memorice para así identificar correctamente a los electrolitos fuertes y escribir ecuaciones iónicas netas. La brevedad de esta lista indica que la mayoría de los ácidos son débiles. (En el caso del H_2SO_4, como se vio antes, solo el primer protón se ioniza por completo). Las únicas bases fuertes comunes son los hidróxidos metálicos solubles. La mayoría de los demás hidróxidos metálicos son insolubles en agua. La base débil más común es el NH_3, el cual reacciona con el agua para formar iones OH^- (ecuación 4.11).

TABLA 4.2 • Ácidos y bases fuertes comunes

Ácidos fuertes	Bases fuertes
Clorhídrico, HCl	Hidróxidos de metales del grupo 1A (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH)
Bromhídrico, HBr	Hidróxidos de metales pesados del grupo 2A [$Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$]
Yodhídrico, HI	
Clórico, $HClO_3$	
Perclórico, $HClO_4$	
Nítrico, HNO_3	
Sulfúrico, H_2SO_4	

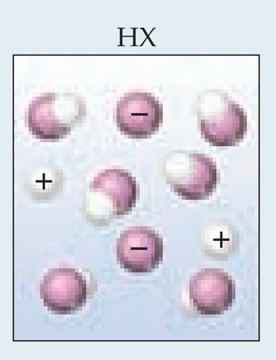
PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué el $Al(OH)_3$ no está clasificado como una base fuerte?

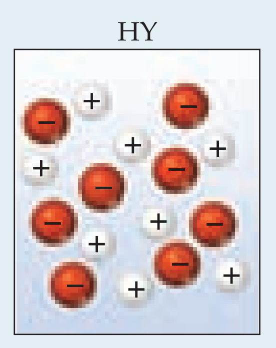
EJERCICIO RESUELTO 4.5 **Comparación de intensidades de ácidos**

Los siguientes diagramas representan disoluciones acuosas de los ácidos HX, HY y HZ, donde, por claridad, se omiten las moléculas de agua. Ordénelos del más fuerte al más débil.

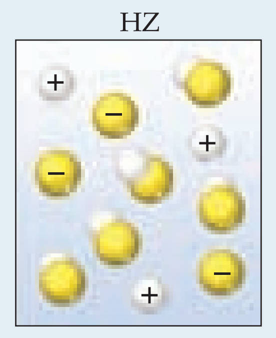
HX



HY



HZ



SOLUCIÓN

Análisis Se pide ordenar los tres ácidos del más fuerte al más débil, con base en los esquemas de sus disoluciones.

Estrategia En los diagramas se puede determinar la cantidad de especies moleculares sin carga que están presentes. El ácido más fuerte es el que tiene más iones H^+ y muy pocas moléculas no disociadas en disolución. El ácido más débil es el que tiene más moléculas no disociadas.

Solución El orden es HY > HZ > HX. HY es un ácido fuerte porque está totalmente ionizado (no hay moléculas de HY en disolución), mientras que HX y HZ son ácidos débiles, cuyas disoluciones consisten en una mezcla de moléculas y iones. Como HZ contiene más iones H^+ y menos moléculas que HX, es un ácido más fuerte.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Imagine un diagrama que muestra 10 iones Na^+ y 10 OH^-. Si esta disolución se mezclara con la indicada arriba para HY, ¿qué especies aparecerían en un diagrama representando las disoluciones combinadas después de cualquier posible reacción?

Respuesta: El diagrama mostraría 10 iones Na^+, 2 iones OH^-, 8 iones Y^- y 8 moléculas de H_2O.

Identificación de electrolitos fuertes y débiles

Si se recuerdan los ácidos y las bases fuertes comunes (tabla 4.2), y también que el NH_3 es una base débil, es factible hacer predicciones razonables acerca del comportamiento electrolítico de un gran número de sustancias *solubles en agua*. La ▼ TABLA 4.3 resume nuestras observaciones sobre los electrolitos. Para clasificar una sustancia soluble como un electrolito fuerte, débil o no electrolito, simplemente se debe recorrer la tabla de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha. Primero se pregunta si la sustancia es iónica o molecular. Si es iónica, es un electrolito fuerte. La segunda columna de la tabla 4.3 indica que todos los compuestos iónicos son electrolitos fuertes. Si la sustancia es molecular, se cuestiona si es un ácido o una base. (Es un ácido si tiene H al principio de la fórmula química, o contiene un grupo COOH). Si se trata de un ácido, se utiliza la tabla 4.2 para determinar si es un electrolito fuerte o débil: todos los ácidos fuertes son electrolitos fuertes, y todos los ácidos débiles son electrolitos débiles. Si un ácido no aparece en la tabla 4.2, probablemente sea un ácido débil y, por lo tanto, un electrolito débil.

TABLA 4.3 • Resumen del comportamiento electrolítico de compuestos iónicos y moleculares solubles comunes

	Electrolito fuerte	Electrolito débil	No electrolito
Iónico	Todos	Ninguno	Ninguno
Molecular	Ácidos fuertes (tabla 4.2)	Ácidos débiles, bases débiles	Los demás compuestos

Si la sustancia es una base, entonces se emplea la tabla 4.2 para determinar si es una base fuerte. El NH_3 es la única base molecular considerada en este capítulo, y la tabla 4.3 indica que es un electrolito débil. Por último, cualquier sustancia molecular tratada en este capítulo que no sea un ácido o NH_3, probablemente es un no electrolito.

EJERCICIO RESUELTO 4.6 **Identificación de electrolitos fuertes y débiles, y de no electrolitos**

Clasifique estas sustancias disueltas como electrolito fuerte, débil o no electrolito: $CaCl_2$, HNO_3, C_2H_5OH (etanol), HCOOH (ácido fórmico), KOH.

SOLUCIÓN

Análisis Se proporcionan varias fórmulas químicas, y se pide clasificar cada sustancia como un electrolito fuerte, débil o no electrolito.

Estrategia El método a seguir está esbozado en la tabla 4.3. Es posible predecir si una sustancia es iónica o molecular con base en su composición. Como se vio en la sección 2.7, la mayoría de los compuestos iónicos encontrados en este texto están formados por un metal y un no metal, mientras que la mayoría de los compuestos moleculares están constituidos solo por no metales.

Solución Dos compuestos se ajustan al criterio de los compuestos iónicos: $CaCl_2$ y KOH. Puesto que la tabla 4.3 indica que todos los compuestos iónicos son electrolitos fuertes, así es como puede clasificarse a estas dos sustancias. Los tres compuestos restantes son moleculares. Dos, el HNO_3 y el HCOOH, son ácidos. El ácido nítrico, HNO_3, es un ácido fuerte común, como lo muestra la tabla 4.2, y por lo tanto es un electrolito fuerte. Como la mayoría de los ácidos son débiles, lo más seguro es que el HCOOH sea un ácido débil (electrolito débil). Esto es correcto. El compuesto molecular restante, C_2H_5OH, no es ni un ácido ni una base, por lo que es un no electrolito.

Comentario No obstante que el C_2H_5OH tiene un grupo OH, no es un hidróxido metálico y, por lo tanto, no es una base. En cambio, es miembro de una clase de compuestos orgánicos que tienen enlaces C-OH, los cuales se conocen como alcoholes. (Sección 2.9) Los compuestos orgánicos que contienen el grupo COOH se conocen como ácidos carboxílicos (capítulo 16). Las moléculas que tienen este grupo son ácidos débiles.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere las disoluciones en las que 0.1 moles de cada uno de los siguientes compuestos se disuelven en 1 L de agua: $Ca(NO_3)_2$ (nitrato de calcio), $C_6H_{12}O_6$ (glucosa), $NaCH_3COO$ (acetato de sodio) y CH_3COOH (ácido acético). Clasifique las disoluciones en orden creciente de conductividad eléctrica, con base en el hecho de que a mayor número de iones en disolución, mayor conductividad.

Respuestas: $C_6H_{12}O_6$ (no electrolito) $<$ CH_3COOH (electrolito débil, que existe principalmente en forma de moléculas con pocos iones) $<$ $NaCH_3COO$ (electrolito fuerte que proporciona dos iones, Na^+ y CH_3COO^-) $<$ $Ca(NO_3)_2$ (electrolito fuerte que da tres iones, Ca^{2+} y 2 NO_3^-)

Reacciones de neutralización y sales

Las propiedades de las disoluciones ácidas son muy diferentes de las disoluciones básicas. Los ácidos tienen un sabor agrio, mientras que las bases tienen un sabor amargo.* Los ácidos pueden cambiar los colores de ciertos tintes en una forma específica que difiere del efecto de una base en ellos. Este es el principio del funcionamiento del indicador conocido como papel tornasol (▶ **FIGURA 4.8**). Además, las disoluciones ácidas y básicas difieren en sus propiedades químicas de diversas formas importantes que se exploran en este y en capítulos posteriores.

Cuando se mezclan una disolución de un ácido y una disolución de una base, ocurre una **reacción de neutralización**. Los productos de la reacción no tienen las propiedades características de la disolución ácida, pero tampoco las de la disolución básica. Por ejemplo, cuando el ácido clorhídrico se mezcla con una disolución de hidróxido de sodio, la reacción es:

$$\underset{\text{(ácido)}}{HCl(ac)} + \underset{\text{(base)}}{NaOH(ac)} \longrightarrow \underset{\text{(agua)}}{H_2O(l)} + \underset{\text{(sal)}}{NaCl(ac)} \qquad [4.12]$$



▲ **FIGURA 4.8 Papel tornasol.** El papel tornasol está cubierto con tintes que cambian de color según su exposición a ácidos o bases.

*No es buena idea probar las disoluciones químicas. Sin embargo, todos hemos tenido ácidos en la boca, como el ácido ascórbico (vitamina C), ácido acetilsalicílico (aspirina) y ácido cítrico (en frutos cítricos), por lo que conocemos su característico sabor agrio. Los jabones, que son básicos, tienen el característico sabor amargo de las bases.

El agua y la sal de mesa, NaCl, son los productos de la reacción. Por analogía con esta reacción, el término **sal** se utiliza para señalar cualquier compuesto iónico cuyo catión proviene de una base (por ejemplo, Na^+ de NaOH), y cuyo anión proviene de un ácido (por ejemplo, Cl^- de HCl). En general, *una reacción de neutralización entre un ácido y un hidróxido metálico produce agua y una sal.*

Debido a que el HCl, el NaOH y el NaCl son electrolitos fuertes solubles en agua, la ecuación iónica completa asociada con la ecuación 4.12 es

$$H^+(ac) + Cl^-(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + Na^+(ac) + Cl^-(ac) \quad [4.13]$$

Por lo tanto, la ecuación iónica neta es

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) \quad [4.14]$$

La ecuación 4.14 resume la característica esencial de la reacción de neutralización entre cualquier ácido fuerte y cualquier base fuerte: los iones $H^+(ac)$ y $OH^-(ac)$ se combinan para formar H_2O.

La ▼ **FIGURA 4.9** ilustra la reacción de neutralización entre el ácido clorhídrico y la base insoluble en agua $Mg(OH)_2$:

Ecuación molecular:

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + 2\,H_2O(l) \quad [4.15]$$

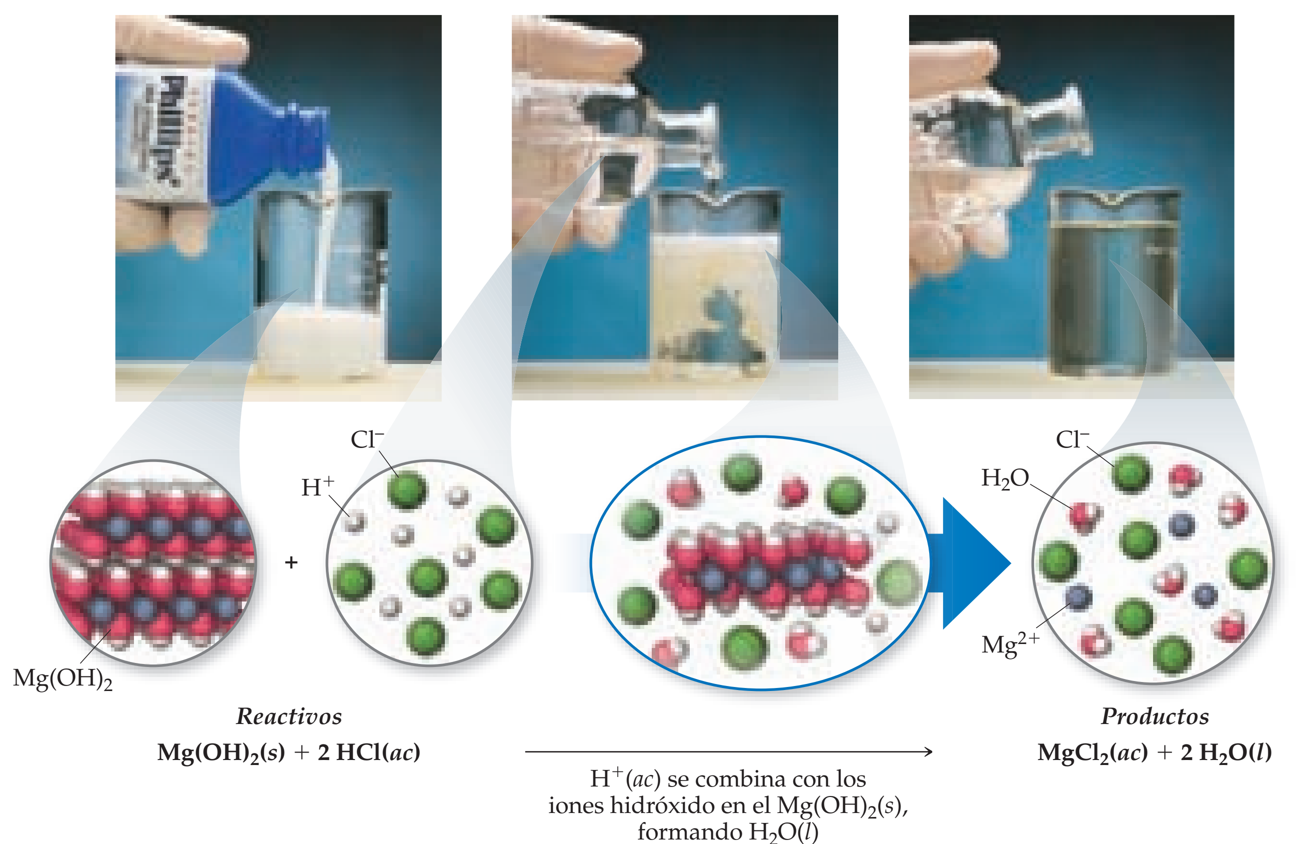
Ecuación iónica neta:

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l) \quad [4.16]$$

Observe que los iones OH^- (esta vez en un reactivo sólido) y los iones H^+ se combinan para formar H_2O. Debido a que los iones intercambian compañeros, las reacciones de neutralización entre ácidos e hidróxidos metálicos son reacciones de metátesis.

IMAGINE

Agregar solo unas cuantas gotas de ácido clorhídrico no sería suficiente para disolver todo el $Mg(OH)_2(s)$. ¿Por qué?



▲ **FIGURA 4.9 Reacción de neutralización entre el $Mg(OH)_2(s)$ y el ácido clorhídrico.** La leche de magnesia es una suspensión de hidróxido de magnesio insoluble en agua, $Mg(OH)_2(s)$. Cuando se agrega suficiente ácido clorhídrico, $HCl(ac)$, ocurre una reacción que lleva a una disolución acuosa que contiene iones $Mg^{2+}(ac)$ y $Cl^-(ac)$.

EJERCICIO RESUELTO 4.7 **Escritura de ecuaciones químicas para una reacción de neutralización**

Para la reacción entre disoluciones acuosas de ácido acético (CH_3COOH) e hidróxido de bario, $Ba(OH)_2$, escriba ***a***) la ecuación molecular balanceada, ***b***) la ecuación iónica completa, ***c***) la ecuación iónica neta.

SOLUCIÓN

Análisis Se dan las fórmulas químicas de un ácido y una base, y se pide escribir una ecuación molecular balanceada, una ecuación iónica completa y una ecuación iónica neta para su reacción de neutralización.

Estrategia Como indican la ecuación 4.12 y el enunciado en cursivas que le sigue, las reacciones de neutralización forman dos productos, H_2O y una sal. Se analiza el catión de la base y el anión del ácido para determinar la composición de la sal.

Solución

a) La sal contiene el catión de la base (Ba^{2+}) y el anión del ácido (CH_3COO^-). Así, la fórmula de la sal es $Ba(CH_3COO)_2$. De acuerdo con la tabla 4.1, este compuesto es soluble en agua. La ecuación molecular no balanceada para la reacción de neutralización es

$$CH_3COOH(ac) + Ba(OH)_2(ac) \longrightarrow H_2O(l) + Ba(CH_3COO)_2(ac)$$

Para balancear esta ecuación, se debe proporcionar dos moléculas de CH_3COOH para generar los dos iones CH_3COO^- y aportar los dos iones H^+ necesarios para combinarse con los dos iones OH^- de la base. La ecuación molecular balanceada es

$$2\,CH_3COOH(ac) + Ba(OH)_2(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + Ba(CH_3COO)_2(ac)$$

b) Para escribir la ecuación iónica completa, se deben identificar los electrolitos fuertes y romperlos en iones. En este caso, el $Ba(OH)_2$ y el $Ba(CH_3COO)_2$ son compuestos iónicos solubles en agua y, en consecuencia, son electrolitos fuertes. Así, la ecuación iónica completa es

$$2\,CH_3COOH(ac) + Ba^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + Ba^{2+}(ac) + 2\,CH_3COO^-(ac)$$

c) Al eliminar el ion espectador, Ba^{2+}, y simplificar los coeficientes, resulta la ecuación iónica neta:

$$2\,CH_3COOH(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,CH_3COO^-(ac)$$
$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + CH_3COO^-(ac)$$

Comprobación Puede determinarse si la ecuación molecular está balanceada contando el número de átomos de cada especie en ambos lados de la flecha (10 H, 6 O, 4 C y 1 Ba de cada lado). Sin embargo, con frecuencia es más fácil verificar las ecuaciones contando los grupos: hay 2 grupos CH_3COO, así como 1 Ba, y 4 átomos adicionales de H y dos de O de cada lado de la ecuación. La ecuación iónica neta es correcta porque la cantidad de cada tipo de elemento y la carga neta son los mismos en ambos lados de la ecuación.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para la reacción de ácido fosforoso (H_3PO_3) e hidróxido de potasio (KOH), escriba ***a***) la ecuación molecular balanceada y ***b***) la ecuación iónica neta.

Respuestas: (**a**) $H_3PO_3(ac) + 3\,KOH(ac) \longrightarrow 3\,H_2O(l) + K_3PO_3(ac)$,
b) $H_3PO_3(ac) + 3\,OH^-(ac) \longrightarrow 3\,H_2O(l) + PO_3^{3-}(ac)$. (El H_3PO_3 es un ácido débil y, por lo tanto, es un electrolito débil, mientras que el KOH, una base fuerte, y el K_3PO_3, un compuesto iónico, son electrolitos fuertes).

Reacciones de neutralización con formación de gases

Muchas bases, además del OH^-, reaccionan con H^+ para formar compuestos moleculares. Dos de ellas pueden encontrarse en el laboratorio, y son el ion sulfuro y el ion carbonato. Estos dos aniones reaccionan con ácidos para formar gases que tienen baja solubilidad en agua. El sulfuro de hidrógeno (H_2S), la sustancia que da a los huevos podridos su olor fétido, se forma cuando un ácido como el HCl(*ac*) reacciona con un sulfuro metálico como el Na_2S:

Ecuación molecular:

$$2\,HCl(ac) + Na_2S(ac) \longrightarrow H_2S(g) + 2\,NaCl(ac) \qquad [4.17]$$

Ecuación iónica neta:

$$2\,H^+(ac) + S^{2-}(ac) \longrightarrow H_2S(g) \qquad [4.18]$$

Los carbonatos y bicarbonatos reaccionan con ácidos para formar $CO_2(g)$. La reacción de CO_3^{2-} o HCO_3^- con un ácido primero genera ácido carbónico (H_2CO_3). Por ejemplo, cuando el ácido clorhídrico se agrega al bicarbonato de sodio, la reacción es:

$$HCl(ac) + NaHCO_3(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2CO_3(ac) \qquad [4.19]$$

El ácido carbónico es inestable. Si este ácido está presente en disolución, en suficiente concentración, se descompone para formar H_2O y CO_2, el cual escapa de la disolución como un gas:

$$H_2CO_3(ac) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g) \qquad [4.20]$$

La reacción global se resume mediante las ecuaciones:

Ecuación molecular:

$$HCl(ac) + NaHCO_3(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l) + CO_2(g) \qquad [4.21]$$

Ecuación iónica neta:

$$H^+(ac) + HCO_3^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g) \qquad [4.22]$$

Tanto el $NaHCO_3(s)$ como el $Na_2CO_3(s)$ se utilizan como neutralizadores en vertederos ácidos; cualquiera de estas sales se agrega hasta que termine la efervescencia causada por la formación de $CO_2(g)$. Algunas veces se emplea el bicarbonato de sodio como un antiácido para aliviar el malestar estomacal. En ese caso, el HCO_3^- reacciona con el ácido gástrico para formar $CO_2(g)$.



PIÉNSELO UN POCO

Como analogía con los ejemplos descritos en el texto, prediga qué gas se forma cuando el $Na_2SO_3(s)$ reacciona con $HCl(ac)$.

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Antiácidos

El estómago secreta ácidos para ayudar a digerir los alimentos. Estos ácidos, los cuales incluyen al ácido clorhídrico, contienen alrededor de 0.1 moles de H^+ por litro de disolución. Normalmente, una capa de mucosa protege al estómago y al tracto digestivo de los efectos corrosivos del ácido gástrico. Sin embargo, pueden aparecer agujeros en esta capa, que permiten que el ácido ataque el tejido subyacente, lo que ocasiona daños dolorosos. Estos agujeros, conocidos como úlceras, pueden ser resultado de la secreción excesiva de ácidos o de un debilitamiento de la capa digestiva. Sin embargo, los estudios indican que muchas úlceras son causadas por una infección bacteriana. Entre el 10 y el 20% de los estadounidenses sufren por úlceras en algún momento de su vida. Muchos otros experimentan indigestión ocasional o agruras debido a que los ácidos digestivos llegan al esófago.

Se puede tratar el problema del exceso de ácido estomacal de dos sencillas maneras: **1.** eliminando el exceso de ácido o **2.** disminuyendo la producción de ácido. Aquellas sustancias que eliminan el exceso de ácido se conocen como *antiácidos*, y las que disminuyen la producción de ácido se conocen como *inhibidores de ácidos*. La ◀ FIGURA 4.10 muestra varios antiácidos comunes, que usualmente contienen iones hidróxido, carbonato o bicarbonato (▼ TABLA 4.4). Los medicamentos contra las úlceras, como el Tagamet® y el Zantac®, son inhibidores de ácidos. Actúan sobre las células que producen ácido en la capa protectora del estómago. Las formulaciones que controlan el ácido de esta forma ahora están disponibles como medicamentos que no requieren receta médica para su venta.

EJERCICIO RELACIONADO: 4.95



▲ **FIGURA 4.10 Antiácidos.** Todos estos productos actúan como agentes neutralizadores de ácido en el estómago.

TABLA 4.4 • Algunos antiácidos comunes

Nombre comercial	Agentes neutralizadores de ácido
Alka-Seltzer®	$NaHCO_3$
Amphojel®	$Al(OH)_3$
Di-Gel®	$Mg(OH)_2$ y $CaCO_3$
Leche de magnesia	$Mg(OH)_2$
Maalox®	$Mg(OH)_2$ y $Al(OH)_3$
Mylanta®	$Mg(OH)_2$ y $Al(OH)_3$
Rolaids®	$NaAl(OH)_2CO_3$
Tums®	$CaCO_3$

4.4 REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

En las reacciones de precipitación, los cationes y los aniones se unen para formar un compuesto iónico insoluble. En reacciones de neutralización, los iones H^+ y OH^- se unen para formar moléculas de H_2O. Ahora se considerará un tercer tipo de reacción, en la que los electrones se transfieren entre los reactivos. Tales reacciones se conocen como **reacciones de oxidación-reducción** o **reacciones rédox**. En este capítulo la atención se dará sobre reacciones rédox donde uno de los reactivos es un metal en su forma elemental.

Oxidación y reducción

La *corrosión* de un metal es una de las reacciones rédox más familiares (▼ **FIGURA 4.11**). En algunos casos, la corrosión está limitada a la superficie del metal, causando el recubrimiento verde que se forma sobre los techos y las estatuas de cobre. En otras situaciones la corrosión es más profunda, y termina por afectar la integridad estructural del metal. La oxidación del hierro es un ejemplo importante.

La corrosión es la conversión de un metal en un compuesto metálico mediante una reacción entre el metal y alguna sustancia de su entorno. Cuando un metal se corroe, cada átomo del metal pierde electrones para formar cationes, que pueden combinarse con un anión para elaborar un compuesto iónico. El recubrimiento verde sobre la Estatua de la Libertad contiene Cu^{2+} combinado con aniones carbonato e hidróxidos; la herrumbre contiene Fe^{3+} combinado con aniones óxido e hidróxido; la plata empañada contiene Ag^+ combinada con aniones sulfuro.

Cuando un átomo, ion o molécula adquiere una carga más positiva (es decir, cuando pierde electrones), se dice que se oxida. La **oxidación** es la *pérdida de electrones por una sustancia*. El término *oxidación* se utiliza porque las primeras reacciones de este tipo en estudiarse a fondo fueron reacciones con oxígeno. Muchos metales reaccionan directamente con el O_2 del aire para formar óxidos metálicos. En estas reacciones el metal transfiere electrones al oxígeno, para así formar un compuesto iónico con el ion metálico y el ion óxido. El ejemplo más conocido de oxidación es la reacción entre el hierro metálico y el oxígeno en presencia de agua. En este proceso, el Fe se *oxida* (pierde electrones) para formar Fe^{3+}.

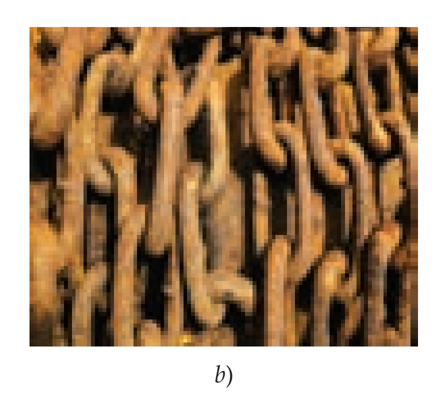
La reacción entre el hierro y el oxígeno tiende a ser relativamente lenta, pero otros metales, como los metales alcalinos y alcalinotérreos, reaccionan rápidamente al exponerse al aire. La ► **FIGURA 4.12** muestra cómo la brillante superficie metálica del calcio se opaca conforme se produce CaO en la reacción

$$2\,\text{Ca}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\,\text{CaO}(s) \qquad [4.23]$$

En esta reacción el Ca se oxida a Ca^{2+} y el neutro O_2 se transforma en iones O^{2-}. Cuando un átomo, ion o molécula adquiere una carga más negativa (es decir, cuando gana electrones), se dice que se *reduce*. La **reducción** es *la ganancia de electrones por una sustancia*. Cuando un reactivo pierde electrones (es decir, cuando se *oxida*), otro reactivo debe ganarlos. En otras palabras, la oxidación de una sustancia va aparejada con la reducción de alguna otra sustancia.



a)

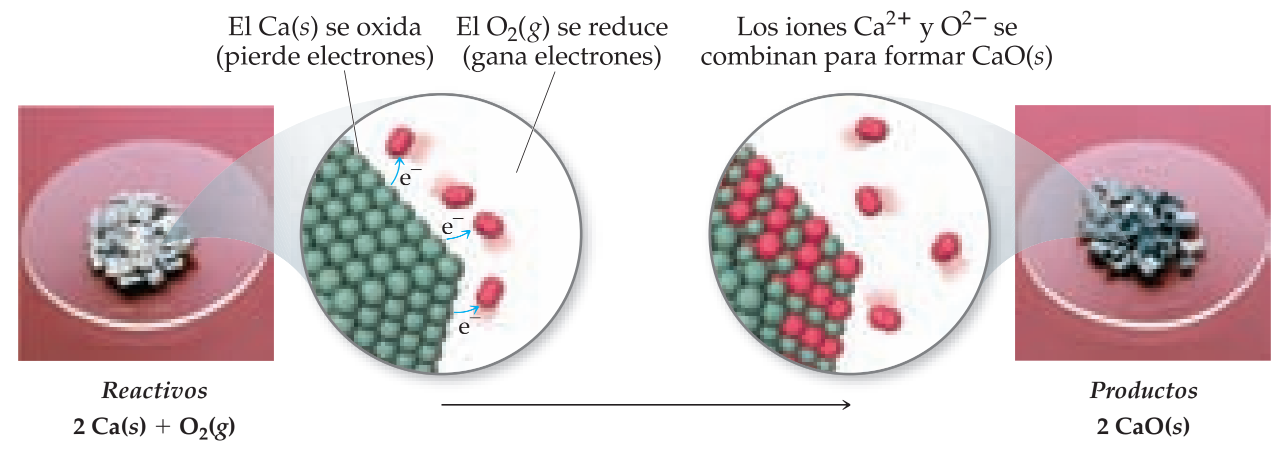


b)



c)

▲ **FIGURA 4.11 Productos de corrosión familiares.** *a*) Un recubrimiento verde se forma cuando el cobre se oxida. *b*) El orín (óxido) se forma cuando el hierro se corroe. *c*) La plata se empaña (oscurece) cuando se corroe.



▲ **FIGURA 4.12 Oxidación del calcio metálico por el oxígeno molecular.** La oxidación implica transferencia de electrones del calcio metálico al O_2, dando lugar a la formación de CaO.

Números de oxidación

Antes de poder identificar una reacción de oxidación-reducción, se debe tener un sistema de registro, una forma de dar seguimiento a los electrones ganados por la sustancia que se reduce, y a los electrones que pierde la sustancia que se oxida. El concepto de números de oxidación (también conocidos como *estados de oxidación*) se ideó para hacer esto. A cada átomo en una sustancia neutra o ion se le asigna un **número de oxidación**. En el caso de iones monoatómicos, el número de oxidación coincide con la carga. Cuando se trata de moléculas neutras y iones poliatómicos, el número de oxidación de un átomo determinado es una carga hipotética. Esta carga se asigna artificialmente dividiendo el total de electrones entre el total de átomos en la molécula o en el ion. Se utilizan las siguientes reglas para asignar los números de oxidación:

1. *Para un átomo en su **forma elemental**, el número de oxidación siempre es cero*. Así, cada átomo de H en la molécula H_2 tiene un número de oxidación de 0, y cada átomo de P en la molécula P_4 tiene un número de oxidación de 0.
2. *Para cualquier **ion monoatómico**, el número de oxidación es igual a la carga iónica*. Entonces, K^+ tiene un número de oxidación de +1, S^{2-} tiene un número de oxidación de –2, y así sucesivamente. En los compuestos iónicos, los iones de metales alcalinos (grupo 1A) siempre tienen una carga de 1+ y, por consiguiente, un número de oxidación de +1. Los metales alcalinotérreos (grupo 2A) son siempre +2, y el aluminio (grupo 3A) siempre es +3 en sus compuestos iónicos. (Al escribir números de oxidación, se escribirá el signo antes del número para diferenciarlos de las cargas electrónicas reales, en las cuales se antepone el número).
3. *Los **no metales*** generalmente tienen números de oxidación negativos, aunque algunas veces pueden ser positivos:
   a) El *número de oxidación del **oxígeno** normalmente es* –2, *tanto en compuestos iónicos como moleculares*. La principal excepción se presenta en compuestos llamados peróxidos, los cuales contienen el ion O_2^{2-}, lo que da a cada oxígeno un número de oxidación de –1.
   b) *El número de oxidación del **hidrógeno** por lo general es* +1 *cuando se une a no metales, y* –1 *cuando se une a metales*.
   c) *El número de oxidación del **flúor** es* –1 *en todos los compuestos*. Los demás ***halógenos*** tienen un número de oxidación de –1 en la mayoría de los compuestos binarios. Sin embargo, cuando se combinan con oxígeno, como en los oxianiones, tienen estados de oxidación positivos.
4. ***La suma de los números de oxidación** de todos los átomos en un compuesto neutro es cero. La suma de los números de oxidación en un ion poliatómico es igual a la carga del ion*. Por ejemplo, en el ion hidronio H_3O^+ el número de oxidación de cada hidrógeno es +1 y el del oxígeno es –2. Así, la suma de los números de oxidación es $3(+1) + (-2) = +1$, lo que es igual a la carga neta del ion. Esta regla resulta útil al obtener el número de oxidación de un átomo en un compuesto o ion, si se conocen los números de oxidación de los otros átomos, como se ilustra en el ejercicio resuelto 4.8.

Es importante recordar que en cada reacción de oxidación-reducción, deben cambiar los números de oxidación de al menos dos átomos. El número de oxidación se incrementa para cualquier átomo que se oxida y disminuye para un átomo arbitrario que se reduce.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es el número de oxidación del nitrógeno *a*) en el nitruro de aluminio, AlN, y *b*) en el ácido nítrico, HNO_3?

EJERCICIO RESUELTO 4.8 Determinación de números de oxidación

Determine el número de oxidación del azufre en: ***a***) H_2S, ***b***) S_8, ***c***) SCl_2, ***d***) Na_2SO_3, ***e***) SO_4^{2-}.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar el número de oxidación del azufre en dos especies moleculares, en la forma elemental y en dos sustancias iónicas.

Estrategia En cada especie, la suma de los números de oxidación de todos los átomos debe ser igual a la carga de las especies. Se utilizarán las reglas descritas previamente para asignar los números de oxidación.

Solución

a) Cuando se une con un no metal, el hidrógeno tiene un número de oxidación de +1 (regla 3*b*). Como la molécula H_2S es neutra, la suma de los números de oxidación debe ser igual a cero (regla 4). Sea x sea el número de oxidación del S; entonces, se tiene que $2(+1) + x = 0$. Así, S tiene un número de oxidación de –2.

b) Como esta es una forma elemental del azufre, el número de oxidación del S es 0 (regla 1).

c) Ya que este es un compuesto binario, se espera que el cloro tenga un número de oxidación de –1 (regla 3*c*). La suma de los números de oxidación debe ser igual a cero (regla 4). Si x es el número de oxidación del S, se tiene que $x + 2(-1) = 0$. En consecuencia, el número de oxidación del S debe ser +2.

d) El sodio, un metal alcalino, siempre tiene un número de oxidación de +1 en sus compuestos (regla 2). El oxígeno tiene un estado de oxidación común de –2 (regla 3*a*). Si x es igual al número de oxidación del S, se tiene que $2(+1) + x + 3(-2) = 0$. Por lo tanto, el número de oxidación del S en este compuesto es +4.

e) El estado de oxidación del O es –2 (regla 3*a*). La suma de los números de oxidación es igual a –2 porque es la carga neta del ion SO_4^{2-} (regla 4). Así, se tiene que $x + 4(-2) = -2$. A partir de esta relación se concluye que el número de oxidación del S en este ion es +6.

Comentario Estos ejemplos ilustran que el número de oxidación de un elemento dado depende del compuesto en el que está presente. Los números de oxidación del azufre, como se ha visto en estos ejemplos, van de –2 a +6.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es el estado de oxidación del elemento que aparece en negritas en ***a***) $\mathbf{P}_2O_5$, ***b***) Na**H**, ***c***) $\mathbf{Cr}_2O_7^{2-}$, ***d***) **Sn**Br_4, ***e***) Ba$\mathbf{O}_2$?

Respuestas: ***a***) +5, ***b***) –1, ***c***) +6, ***d***) +4, ***e***) –1

Oxidación de metales por medio de ácidos y sales

La reacción de un metal ya sea con un ácido o con una sal metálica se ajusta al patrón:

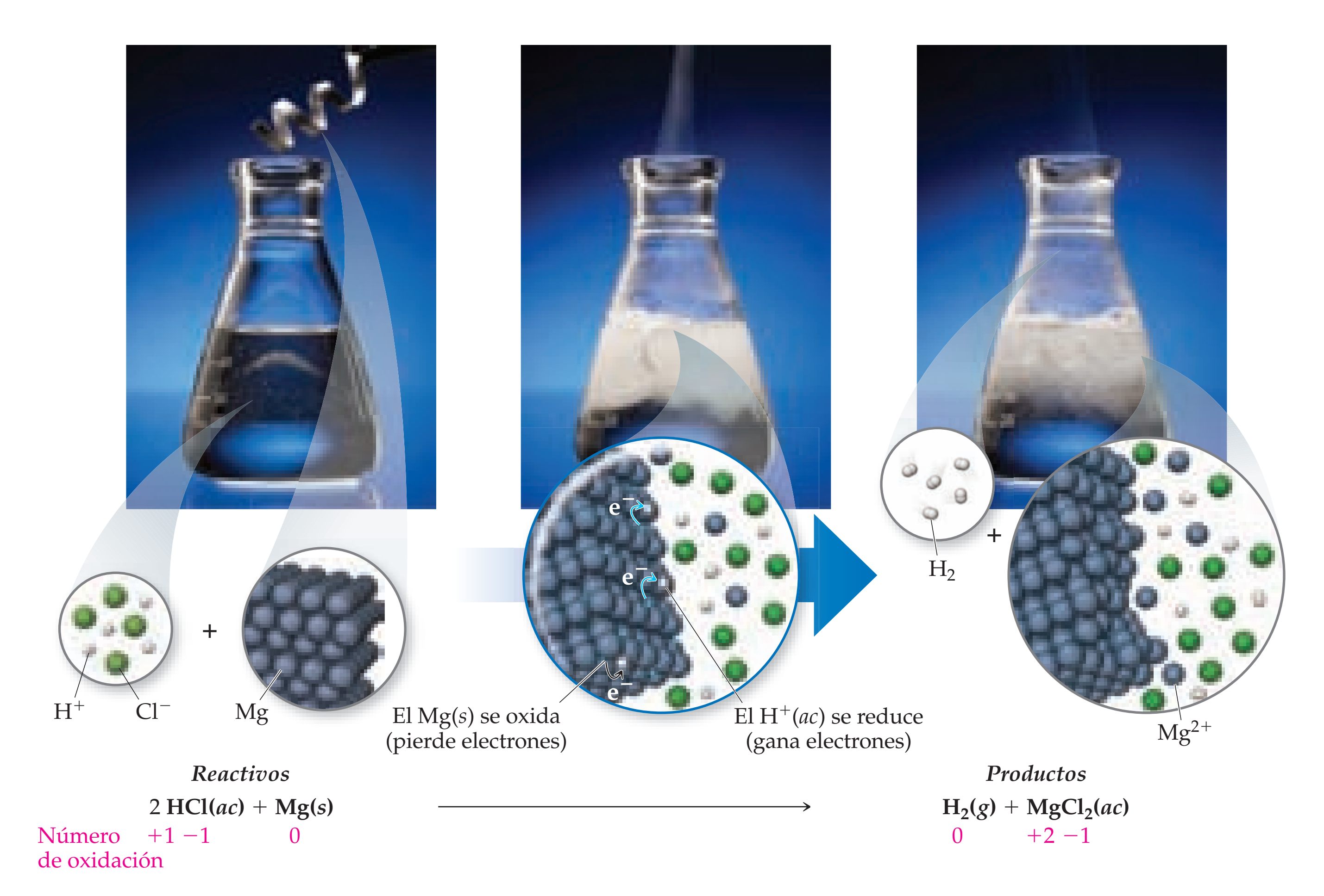
$$A + BX \longrightarrow AX + B \quad [4.24]$$

Ejemplos:

$$Zn(s) + 2\,HBr(ac) \longrightarrow ZnBr_2(ac) + H_2(g)$$

$$Mn(s) + Pb(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Mn(NO_3)_2(ac) + Pb(s)$$

Estas reacciones se conocen como **reacciones de desplazamiento**, debido a que un catión en la disolución es *desplazado* (sustituido) por un catión del elemento que se oxida.



▲ **FIGURA 4.13 Reacción de magnesio metálico con ácido clorhídrico.** El metal se oxida fácilmente con el ácido, produciendo gas hidrógeno, $H_2(g)$, y $MgCl_2(ac)$.

Muchos metales experimentan reacciones de desplazamiento con ácidos, y producen sales e hidrógeno gaseoso. Por ejemplo, el magnesio metálico reacciona con ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio y gas hidrógeno (▲ **FIGURA 4.13**):

$$\underset{0}{Mg(s)} + 2\,\underset{+1\;-1}{HCl(ac)} \longrightarrow \underset{+2\;-1}{MgCl_2(ac)} + \underset{0}{H_2(g)} \qquad [4.25]$$

Número de oxidación

El número de oxidación del Mg cambia de 0 a +2, un incremento que indica que el átomo perdió electrones y que, por lo tanto, se oxidó. El ion H^+ del ácido disminuye su número de oxidación de +1 a 0, indicando que este ion ganó electrones y que, por lo tanto, se redujo. El número de oxidación del cloro es –1 antes y después de la reacción, indicando que no se oxida ni se reduce. De hecho, los iones Cl^- son iones espectadores, eliminándose de la ecuación iónica neta:

$$Mg(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad [4.26]$$

Los metales también pueden oxidarse por disoluciones acuosas de distintas sales. Por ejemplo, el hierro metálico se oxida a Fe^{2+} con disoluciones acuosas de Ni^{2+}, como el $Ni(NO_3)_2(ac)$:

Ecuación molecular: $$Fe(s) + Ni(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Fe(NO_3)_2(ac) + Ni(s) \qquad [4.27]$$

Ecuación iónica neta: $$Fe(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + Ni(s) \qquad [4.28]$$

La oxidación del Fe para formar Fe^{2+} en esta reacción va acompañada por la reducción del Ni^{2+} a Ni. Recuerde: *Siempre que una sustancia se oxida, alguna otra debe reducirse.*

EJERCICIO RESUELTO 4.9 **Escritura de ecuaciones para reacciones de oxidación-reducción**

Escriba las ecuaciones molecular y iónica neta balanceadas para la reacción de aluminio con ácido bromhídrico.

SOLUCIÓN

Análisis Se deben escribir dos ecuaciones, la molecular y la iónica neta, para la reacción rédox entre un metal y un ácido.

Estrategia Los metales reaccionan con ácidos para formar sales y H_2 gaseoso. Para escribir las ecuaciones balanceadas, deben escribirse las fórmulas químicas de los dos reactivos y después determinar la fórmula de la sal, la cual está compuesta del catión formado por el metal y el anión del ácido.

Solución Los reactivos dados son Al y HBr. El catión formado por el Al es Al^{3+}, y el anión del ácido bromhídrico es Br^-. Así, la sal formada en la reacción es $AlBr_3$. Si se escriben los reactivos y productos y después se balancea la ecuación, se obtiene la ecuación molecular:

$$2\,Al(s) + 6\,HBr(ac) \longrightarrow 2\,AlBr_3(ac) + 3\,H_2(g)$$

Tanto el HBr como el $AlBr_3$ son electrolitos fuertes solubles. Por lo tanto, la ecuación iónica completa es

$$2\,Al(s) + 6\,H^+(ac) + 6\,Br^-(ac) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 6\,Br^-(ac) + 3\,H_2(g)$$

Como el Br^- es un ion espectador, la ecuación iónica neta es

$$2\,Al(s) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 3\,H_2(g)$$

Comentario La sustancia que se oxida es el aluminio metálico porque su estado de oxidación cambia de 0 en el metal a +3 en el catión, así que aumenta su número de oxidación. El H^+ se reduce porque su estado de oxidación cambia de +1 en el ácido a 0 en el H_2.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) Escriba las ecuaciones molecular y iónica neta balanceadas para la reacción entre el magnesio y el sulfato de cobalto(II). ***b***) ¿Cuál de las especies se oxida y cuál se reduce en la reacción?

Respuestas: ***a***) $Mg(s) + CoSO_4(ac) \longrightarrow MgSO_4(ac) + Co(s)$;
$Mg(s) + Co^{2+}(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + Co(s)$, ***b***) El Mg se oxida y el Co^{2+} se reduce.

La serie de actividad rédox de los metales

¿Es posible predecir si un cierto metal se oxidará o no en presencia de un ácido o una sal en particular? Esta pregunta tiene importancia práctica, así como interés químico. Por ejemplo, de acuerdo con la ecuación 4.27, no sería prudente almacenar una disolución de nitrato de níquel en un recipiente de hierro, ya que la disolución disolvería al recipiente. Cuando un metal se oxida, forma varios compuestos. Una oxidación extensa puede ocasionar una falla en las partes metálicas de una maquinaria o que se deterioren las estructuras metálicas.

Los diferentes metales varían en cuanto a la facilidad para oxidarse. Por ejemplo, el Zn se oxida por disoluciones acuosas de Cu^{2+}, pero la Ag no. El Zn, por lo tanto, pierde electrones más fácilmente que la Ag; es decir, es más fácil oxidar el Zn que la Ag.

A la lista de metales organizados en orden decreciente de su facilidad de oxidación, como en la ▶ **TABLA 4.5**, se le conoce como **serie de actividad rédox de los metales**. Los metales que se encuentran en la parte superior de la tabla, como los metales alcalinos y los alcalinotérreos, son los que se oxidan con mayor facilidad; es decir, reaccionan en mayor extensión para formar compuestos. A estos se les conoce como *metales activos*. Los metales que se encuentran en la parte inferior de la serie de actividad rédox, como los elementos de transición de los grupos 8B y 1B, son muy estables y forman compuestos con mayor dificultad. Estos metales, los cuales se utilizan para elaborar monedas y joyería, se conocen como *metales nobles* debido a su baja reactividad.

La serie de actividad rédox de los metales ayuda a predecir el resultado de reacciones entre metales y sales metálicas o ácidos. *Cualquier metal de la lista puede oxidarse por los iones de los elementos que se encuentran debajo de este*. Por ejemplo, en la serie, el cobre se encuentra arriba de la plata. Así, el cobre metálico se oxida por iones de plata:

$$Cu(s) + 2\,Ag^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,Ag(s) \qquad [4.29]$$

TABLA 4.5 • Serie de actividad rédox de los metales en disolución acuosa

Metal	Reacción de oxidación
Litio	$Li(s) \longrightarrow Li^{+}(ac) + e^{-}$
Potasio	$K(s) \longrightarrow K^{+}(ac) + e^{-}$
Bario	$Ba(s) \longrightarrow Ba^{2+}(ac) + 2e^{-}$
Calcio	$Ca(s) \longrightarrow Ca^{2+}(ac + 2e^{-}$
Sodio	$Na(s) \longrightarrow Na^{+}(ac) + e^{-}$
Magnesio	$Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2e^{-}$
Aluminio	$Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3e^{-}$
Manganeso	$Mn(s) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2e^{-}$
Zinc	$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^{-}$
Cromo	$Cr(s) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + 3e^{-}$
Hierro	$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e^{-}$
Cobalto	$Co(s) \longrightarrow Co^{2+}(ac) + 2e^{-}$
Níquel	$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2e^{-}$
Estaño	$Sn(s) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + 2e^{-}$
Plomo	$Pb(s) \longrightarrow Pb^{2+}(ac) + 2e^{-}$
Hidrógeno*	$H_2(g) \longrightarrow 2\,H^{+}(ac) + 2e^{-}$
Cobre	$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2e^{-}$
Plata	$Ag(s) \longrightarrow Ag^{+}(ac) + e^{-}$
Mercurio	$Hg(l) \longrightarrow Hg^{2+}(ac) + 2e^{-}$
Platino	$Pt(s) \longrightarrow Pt^{2+}(ac) + 2e^{-}$
Oro	$Au(s) \longrightarrow Au^{3+}(ac) + 3e^{-}$

La facilidad de oxidación aumenta (↑)

*Se incluye el hidrógeno para predecir si ocurren las reacciones rédox de metales con ácidos en mucha o poca extensión.

La oxidación de cobre a iones de cobre va acompañada por la reducción de iones de plata a plata metálica. La plata metálica es evidente en la superficie de los alambres de cobre de la ▶ **FIGURA 4.14**. El nitrato de cobre(II) produce un color azul en la disolución, como se observa claramente en la fotografía del extremo derecho en la figura 4.14.



PIÉNSELO UN POCO

¿Ocurre una reacción *a*) cuando una disolución acuosa de $NiCl_2(ac)$ se agrega a un tubo de ensayo que contiene tiras de zinc metálico, y *b*) cuando se añade $NiCl_2(ac)$ a un tubo de ensayo que contiene $Zn(NO_3)_2(ac)$?

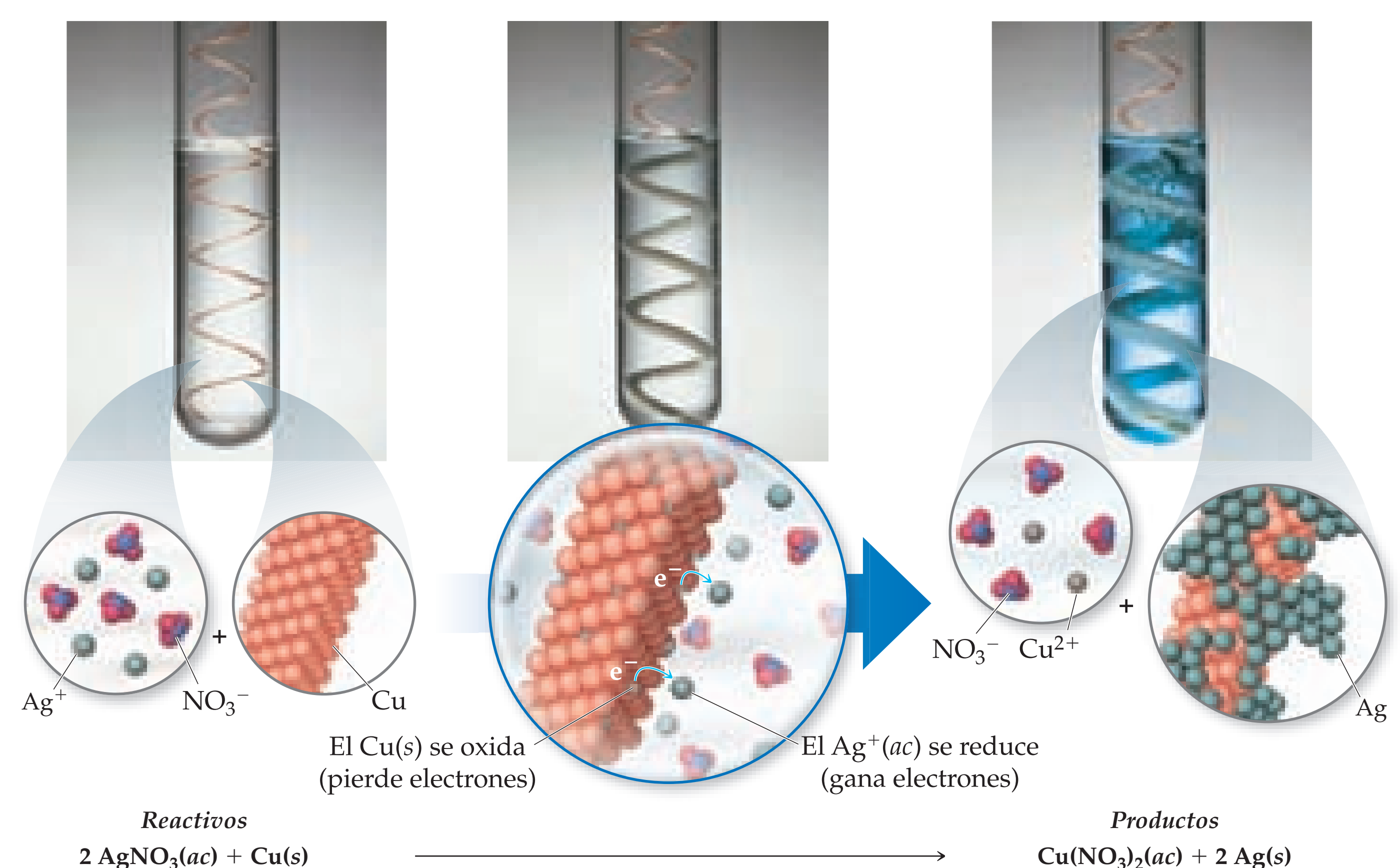
Solo aquellos metales que se encuentran por arriba del hidrógeno gaseoso en la serie de actividad rédox son capaces de reaccionar con ácidos para formar $H_2(g)$. Por ejemplo, el Ni reacciona con $HCl(ac)$ para formar $H_2(g)$:

$$Ni(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow NiCl_2(ac) + H_2(g) \quad [4.30]$$

Debido a que los elementos que se encuentran por debajo del hidrógeno gaseoso en la serie de actividad rédox no se oxidan por el H^{+}, el Cu no reacciona con el $HCl(ac)$. Resulta interesante que el cobre sí reaccione con el ácido nítrico, como se vio en la figura 1.11, pero la reacción no es una oxidación del Cu por iones H^{+}. Más bien, el metal se oxida a Cu^{2+} por el ion nitrato, lo que va acompañado por la formación de dióxido de nitrógeno gaseoso, $NO_2(g)$, de color café:

$$Cu(s) + 4\,HNO_3(ac) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2\,H_2O(l) + 2\,NO_2(g) \quad [4.31]$$

Conforme el cobre se oxida en esta reacción, el NO_3^{-}, donde el número de oxidación del nitrógeno es +5, se reduce a NO_2, donde el número de oxidación del nitrógeno es +4. En el capítulo 20 se examinarán reacciones de este tipo.



▲ **FIGURA 4.14 Reacción del cobre metálico con el ion plata.** Cuando el cobre metálico se coloca en una disolución de nitrato de plata, ocurre una reacción rédox y se forma plata metálica y una disolución azul de nitrato de cobre(II).

EJERCICIO RESUELTO 4.10 Determinación de cuándo puede ocurrir una reacción de oxidación-reducción

¿Una disolución acuosa de cloruro de hierro(II) oxidará al magnesio metálico? Si es así, escriba las ecuaciones molecular y iónica neta balanceadas para la reacción.

SOLUCIÓN

Análisis Se dan dos sustancias, una sal acuosa, $FeCl_2$, y un metal, Mg, y se pregunta si reaccionan entre sí.

Estrategia Ocurre una reacción si el reactivo que es un metal en su forma elemental (Mg) se localiza arriba del reactivo metálico en su forma oxidada (Fe^{2+}) en la tabla 4.5. Si la reacción se realiza, el ion Fe^{2+} en el $FeCl_2$ se reduce a Fe, y el Mg se oxida a Mg^{2+}.

Solución Puesto que en la tabla el Mg se encuentra arriba del Fe, la reacción ocurre. Para escribir la fórmula de la sal que se produce en la reacción, se deben recordar las cargas de los iones comunes. El magnesio siempre está presente en compuestos como Mg^{2+}; el ion cloruro es Cl^-. La sal de magnesio formada en la reacción es $MgCl_2$, lo que significa que la ecuación molecular balanceada es

$$Mg(s) + FeCl_2(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + Fe(s)$$

Tanto el $FeCl_2$ como el $MgCl_2$ son electrolitos fuertes solubles y pueden escribirse en forma iónica, lo cual muestra que el Cl^- es un ion espectador en la reacción. La ecuación iónica neta es

$$Mg(s) + Fe^{2+}(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + Fe(s)$$

La ecuación iónica neta indica que el Mg se oxida y que el Fe^{2+} se reduce en esta reacción.

Comprobación Observe que la ecuación iónica neta está balanceada tanto en carga como en masa.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes metales se oxidará por el $Pb(NO_3)_2$? Zn, Cu, Fe.

Respuesta: Zn y Fe

UNA MIRADA DE CERCA

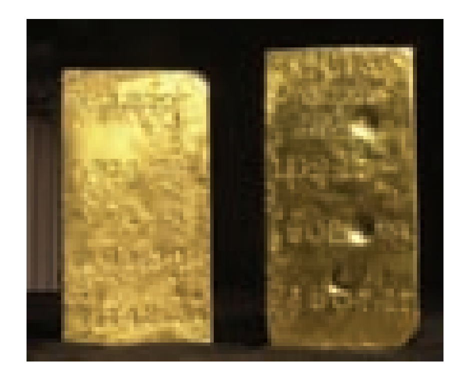
EL AURA DEL ORO

A lo largo de la historia, la gente ha apreciado el oro, ha luchado por él e incluso ha perdido la vida por él.

Las propiedades físicas y químicas del oro lo hacen especial. Primero, su intrínseca belleza y su rareza lo han hecho precioso. Segundo, el oro es dúctil y puede transformarse fácilmente en objetos artísticos, joyas y monedas. Tercero, el oro es uno de los metales menos activos (tabla 4.5). No se oxida con el aire y no reacciona con el agua (▼ **FIGURA 4.15**), tampoco con disoluciones básicas ni con la mayoría de las disoluciones ácidas.

Muchos de los primeros estudios sobre el oro surgieron de la *alquimia*, cuando la gente intentaba convertir metales de escaso valor, como el plomo, en oro. Los alquimistas descubrieron que el oro podía disolverse en una mezcla 3:1 de ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrados, conocida como *aqua regia* (agua regia o "agua del rey"). La acción del ácido nítrico sobre el oro es similar a la que ejerce sobre el cobre (ecuación 4.31), en la que el ion nitrato, en lugar del H^+, oxida al metal a Au^{3+}. Los iones Cl^- interactúan con el Au^{3+} para formar iones $AuCl_4^-$ altamente estables. La ecuación iónica neta es

$$Au(s) + NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) + 4\,Cl^-(ac) \longrightarrow AuCl_4^-(ac) + 2\,H_2O(l) + NO(g)$$



▲ **FIGURA 4.15 La inercia química del oro.** Dos barras de oro, labradas, pesadas y valoradas (en el siglo XIX) recién rescatadas de un barco hundido en 1857 frente a las costas de América Central.

Todo el oro que se ha extraído en el mundo cabría fácilmente en un cubo de 21 m de lado, y tendría un peso de aproximadamente 1.6×10^8 kg. Más del 90% de esta cantidad se ha producido desde que comenzó la fiebre del oro en California en 1848. Cada año, la producción mundial de oro asciende a 2.4×10^6 kg, aproximadamente. En contraste, cada año se produce 16,000 veces más aluminio, cerca de 3.97×10^{10} kg.

Aproximadamente tres cuartas partes de la producción de oro se emplean en joyería, con frecuencia en aleación con otros metales. Un 12% de la producción de oro se utiliza en una variedad de aplicaciones industriales, principalmente en dispositivos electrónicos, ya que su excelente conductividad y resistencia a la corrosión lo hacen un valioso componente. Un teléfono típico de tonos contiene 33 contactos chapados en oro. El oro también se emplea en computadoras y otros dispositivos microelectrónicos, donde finos alambres de oro se utilizan para unir componentes.

Debido a su resistencia a la corrosión, el oro es un metal ideal para coronas y obturaciones dentales, lo que representa alrededor del 3% del consumo anual del elemento. El metal puro es demasiado blando para utilizarse en odontología, así que se le combina con otros metales para formar aleaciones.

EJERCICIO RELACIONADO: 4.91

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

ANÁLISIS DE REACCIONES QUÍMICAS

En este capítulo se ha presentado un gran número de reacciones químicas. Un problema importante que enfrentan los estudiantes al intentar dominar este tipo de material es que logren "intuir" lo que sucede cuando las sustancias químicas reaccionan. Tal vez el lector podría sorprenderse de la facilidad con la que su profesor o el asistente del mismo logran predecir los productos (resultados) de una reacción química. Uno de los objetivos de este libro de texto es ayudarle a adquirir mayor habilidad en la predicción de los productos de reacciones. La clave para lograr esta "intuición química" es comprender cómo clasificar las reacciones.

Intentar memorizar las diversas reacciones individuales sería una tarea vana. Es más provechoso reconocer los patrones para determinar la categoría general de una reacción, ya sea de metátesis o de oxidación-reducción. Así, cuando se enfrente al reto de predecir los productos de una reacción química, pregúntese lo siguiente:

- ¿Cuáles son los reactivos?
- ¿Son electrolitos o no electrolitos?
- ¿Son ácidos y bases?
- Si los reactivos son electrolitos, ¿la metátesis originará un precipitado? ¿Agua? ¿Un gas?
- Si no hay metátesis, ¿los reactivos podrían experimentar una reacción de oxidación-reducción? Esto requiere que haya tanto un reactivo que se oxide, como uno que se reduzca.

Al hacerse preguntas como estas, usted debe estar en condiciones de predecir lo que ocurrirá durante la reacción. Tal vez no siempre esté en lo correcto, pero si presta atención, estará cerca de la verdad. Conforme adquiera experiencia con las reacciones químicas, comenzará a buscar reactivos que no sean tan evidentes, como el agua de la disolución o el oxígeno de la atmósfera.

Una de las mejores herramientas disponibles para los químicos es la experimentación. Si realiza un experimento en el que se mezclan dos disoluciones, podrá hacer observaciones que le ayuden a comprender lo que sucede. Por ejemplo, utilizar la tabla 4.1 para predecir si se formará un precipitado no es tan emocionante como ver realmente la formación de este último, por ejemplo, en la figura 4.4. Las cuidadosas observaciones en el laboratorio son una parte del curso que le facilitará el dominio del material.

4.5 CONCENTRACIONES DE SOLUTOS EN DISOLUCIONES

Los científicos utilizan el término **concentración** para designar la cantidad de soluto disuelto en una determinada cantidad de disolvente o de disolución. A mayor cantidad de soluto disuelto en una cierta cantidad de disolvente, más concentrada en ese soluto será la disolución resultante. En química con frecuencia se necesita expresar las concentraciones de solutos en las disoluciones en forma cuantitativa.

Molaridad de un soluto X

La **molaridad** del soluto X (cuyo símbolo es *MX*) expresa la concentración del soluto X en una disolución como el número de moles de ese soluto en un litro de disolución (disoln):

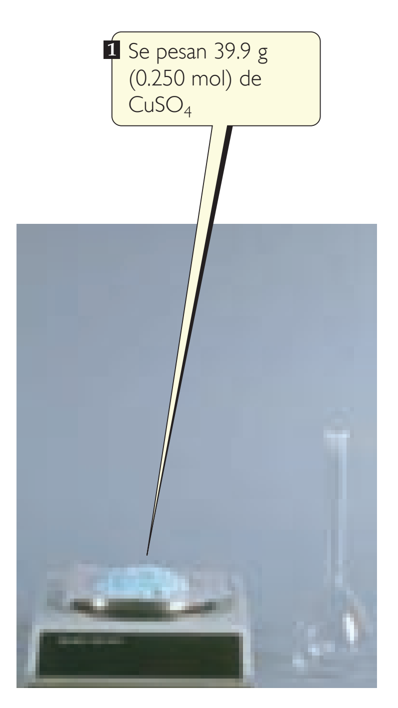
$$\text{Molaridad del soluto X} = \frac{\text{moles del soluto X}}{\text{volumen de la disolución en litros}} \qquad [4.32]$$

Una disolución 1.00 molar en el soluto X (se escribe 1.00 *M*) contiene 1.00 mol de soluto en cada litro de disolución. La ▼ **FIGURA 4.16** muestra la preparación de 250.0 mL de una disolución de $CuSO_4$ 1.00 *M*. La molaridad del sulfato de cobre en la disolución es (0.250 mol de $CuSO_4$)/(0.250 L disoln) = 1.00 *M*.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál disolución de fluoruro de sodio es más concentrada, una que se prepara disolviendo 21.0 g (equivalente a 0.500 mol) de NaF en suficiente agua para elaborar 500 mL de disolución, u otra que se prepara disolviendo 10.5 g (equivalente a 0.250 mol) de NaF en suficiente agua para formar 100 mL de disolución?







◄ **FIGURA 4.16 Preparación de 0.250 L de una disolución de $CuSO_4$ 1.00 *M*.**

EJERCICIO RESUELTO 4.11 Cálculo de la molaridad de un soluto

Calcule la molaridad del sulfato de sodio en una disolución que se preparó disolviendo 23.4 g de sulfato de sodio (Na_2SO_4) en suficiente agua, para formar 125 mL de disolución.

SOLUCIÓN

Análisis Se da el número de gramos de soluto (23.4 g), su fórmula química (Na_2SO_4) y el volumen de la disolución (125 mL), y se pide calcular la molaridad del soluto en la disolución.

Estrategia Puede calcularse la molaridad del soluto utilizando la ecuación 4.32. Para ello, debe convertirse el número de gramos de soluto a moles, y el volumen de la disolución de mililitros a litros.

Solución El número de moles de Na_2SO_4 se obtiene mediante su masa molar:

$$\text{Moles de } Na_2SO_4 = (23.4 \text{ g } Na_2SO_4)\left(\frac{1 \text{ mol } Na_2SO_4}{142 \text{ g } Na_2SO_4}\right) = 0.165 \text{ mol } Na_2SO_4$$

El volumen de la disolución se convierte a litros:

$$\text{Litros disoln} = (125 \text{ mL})\left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}\right) = 0.125 \text{ L}$$

Así, la molaridad del sulfato de sodio es

$$\text{Molaridad del sulfato de sodio} = \frac{0.165 \text{ mol } Na_2SO_4}{0.125 \text{ L disoln}} = 1.32 \frac{\text{mol } Na_2SO_4}{\text{L disoln}} = 1.32\ M$$

Comprobación Como el numerador solo es ligeramente más grande que el denominador, es razonable que la respuesta sea ligeramente mayor que 1 *M*. Las unidades (mol/L) son adecuadas para la molaridad, y tres cifras significativas son apropiadas para la respuesta porque cada uno de los datos iniciales tiene tres cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la molaridad de la glucosa en una disolución que se preparó disolviendo 5.00 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en suficiente agua para formar exactamente 100 mL de disolución.

Respuesta: 0.278 *M*

Expresión de la concentración de un electrolito

Cuando un compuesto iónico se disuelve, las concentraciones relativas de los iones que entran en la disolución dependen de la fórmula química del compuesto. Por ejemplo, una disolución de NaCl 1.0 *M* es 1.0 *M* en iones Na^+ y 1.0 *M* en iones Cl^-, y una disolución de Na_2SO_4 1.0 *M* es 2.0 *M* en iones Na^+ y 1.0 *M* en iones SO_4^{2-}. Así, la concentración del electrolito en una disolución puede especificarse en términos del compuesto utilizado para preparar la disolución (de Na_2SO_4 1.0 *M*) o en términos de los iones que contiene la disolución (2.0 *M* de Na^+ y 1.0 *M* de SO_4^{2-}).

EJERCICIO RESUELTO 4.12 **Cálculo de concentraciones molares de iones**

¿Cuál es la concentración molar de cada ion presente en una disolución acuosa de nitrato de calcio 0.025 *M*?

SOLUCIÓN:

Análisis Se da la concentración del compuesto iónico utilizado para preparar la disolución, y se pide determinar las concentraciones de los iones en la misma.

Estrategia Pueden utilizarse los subíndices de la fórmula química del compuesto, para determinar las concentraciones relativas de los iones.

Solución El nitrato de calcio está formado por iones calcio (Ca^{2+}) y iones nitrato (NO_3^-), por lo que su fórmula química es $Ca(NO_3)_2$. Como en el compuesto hay dos iones NO_3^- por cada ion Ca^{2+}, cada mol de $Ca(NO_3)_2$ que se disuelve se disocia en 1 mol de Ca^{2+} y 2 moles de NO_3^-. Por lo tanto, una disolución que es 0.025 *M* en $Ca(NO_3)_2$ es 0.025 *M* en Ca^{2+} y $2 \times 0.025\ M = 0.050\ M$ en NO_3^-:

$$\frac{\text{moles de } NO_3^-}{\text{L}} = \left(\frac{0.025 \text{ mol } Ca(NO_3)_2}{\text{L}}\right)\left(\frac{2 \text{ mol } NO_3^-}{1 \text{ mol } Ca(NO_3)_2}\right) = 0.050\ M$$

Comprobación La concentración de iones NO_3^- es el doble que la de los iones Ca^{2+}; el subíndice 2 que se encuentra después del NO_3^- en la fórmula química $Ca(NO_3)_2$ sugiere que así debería ser.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la concentración molar de iones K^+ en una disolución 0.015 *M* de carbonato de potasio?

Respuesta: 0.030 *M*

Conversiones entre molaridad, moles y volumen

Si se conocen cualesquiera dos de las tres cantidades en la ecuación 4.32, es posible calcular la tercera. Por ejemplo, si se tiene la molaridad del soluto en una disolución de HNO_3 0.200 *M*, lo cual significa 0.200 moles de HNO_3 por litro de disolución, puede determinarse el número de moles de soluto en un volumen determinado, por ejemplo, 2.0 L. Por lo tanto, la molaridad del ácido nítrico es un factor de conversión entre el volumen de disolución y los moles de soluto:

$$\text{Moles de } HNO_3 = (2.0 \text{ L disoln})\left(\frac{0.200 \text{ mol } HNO_3}{1 \text{ L disoln}}\right) = 0.40 \text{ mol } HNO_3$$

Para ilustrar la conversión de moles a volumen, se puede calcular el volumen de una disolución de HNO_3 0.30 *M* requerida para obtener 2.0 moles de HNO_3:

$$\text{Litros de disoln} = (2.0 \cancel{\text{mol HNO}_3})\left(\frac{1 \text{ L disoln}}{0.30 \cancel{\text{mol HNO}_3}}\right) = 6.7 \text{ L disoln}$$

En este caso, en la conversión debe utilizarse el recíproco de la molaridad del soluto: Litros = moles × 1/*M* = $\cancel{\text{moles}}$ × litros/$\cancel{\text{mol}}$.

EJERCICIO RESUELTO 4.13 **Uso de la molaridad del soluto para calcular los gramos**

¿Cuántos gramos de Na_2SO_4 se requieren para preparar 0.350 L de Na_2SO_4 0.500 *M*?

SOLUCIÓN

Análisis Se da el volumen de la disolución (0.350 L), la concentración del soluto (0.500 *M*) y su identidad, Na_2SO_4; se pide calcular el número de gramos de soluto en la disolución.

Estrategia Puede utilizarse la definición de molaridad del soluto (ecuación 4.32) para determinar el número de moles de soluto, y después convertir moles a gramos, utilizando la masa molar del soluto.

$$M_{Na_2SO_4} = \frac{\text{moles Na}_2\text{SO}_4}{\text{litros de disoln}}$$

Solución Si se calculan los moles de Na_2SO_4 utilizando su molaridad y el volumen de la disolución, resulta

$$M_{Na_2SO_4} = \frac{\text{moles Na}_2\text{SO}_4}{\text{litros de disoln}}$$

$$\text{Moles de Na}_2\text{SO}_4 = \text{litros de disoln} \times M_{Na_2SO_4}$$

$$= (0.350 \cancel{\text{L disoln}})\left(\frac{0.500 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1 \cancel{\text{L disoln}}}\right)$$

$$= 0.175 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$$

Como cada mol de Na_2SO_4 tiene una masa de 142 g, el número requerido de gramos de Na_2SO_4 es:

$$\text{Gramos de Na}_2\text{SO}_4 = (0.175 \cancel{\text{mol Na}_2\text{SO}_4})\left(\frac{142 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{1 \cancel{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}}\right) = 24.9 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

Comprobación La magnitud de la respuesta, las unidades y el número de cifras significativas son adecuados.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) ¿Cuántos gramos de Na_2SO_4 hay en 15 mL de disolución de Na_2SO_4 0.50 *M*? ***b***) ¿Cuántos mililitros de la disolución de Na_2SO_4 0.50 *M* se necesitan para suministrar 0.038 moles de esta sal?

Respuestas: ***a***) 1.1 g, ***b***) 76 mL

Dilución

Las disoluciones de un soluto que se utilizan rutinariamente en el laboratorio por lo general se compran o preparan en forma concentrada (y se conocen como *disoluciones madre*, que en inglés se conocen como disoluciones *stock*). Las disoluciones de menor concentración en el soluto se obtienen agregando agua a porciones de la disolución madre, un proceso llamado **dilución.***

Ahora se describirá cómo preparar una disolución diluida en un soluto a partir de una concentrada del mismo soluto. Suponga que se desea preparar 250.0 mL (es decir, 0.2500 L) de una disolución de $CuSO_4$ 0.100 *M*, diluyendo una disolución madre de $CuSO_4$ 1.00 *M*. El aspecto principal a recordar es que cuando se agrega el disolvente para diluir una disolución, el número de moles de soluto permanece inalterado:

$$\text{Moles de soluto antes de la dilución} = \text{moles de soluto después de la dilución} \quad [4.33]$$

*Al diluir un ácido o una base concentrados, el ácido o la base deberían agregarse al agua, y después diluirse más con agua adicional. Agregar agua directamente a un ácido o una base concentrados puede ocasionar salpicaduras por el intenso calor que se genera.

Puesto que se conoce tanto el volumen (250 mL) como la concentración (0.100 mol/L) de la disolución diluida, es posible calcular el número de moles de $CuSO_4$ que contiene:

$$\text{Moles de CuSO}_4 \text{ en disoln diluida} = (0.2500 \cancel{\text{ L disoln}})\left(\frac{0.100 \text{ mol CuSO}_4}{\cancel{\text{L disoln}}}\right)$$

$$= 0.0250 \text{ mol CuSO}_4$$

Entonces, el volumen de la disolución madre que se necesita para proporcionar 0.0250 moles de $CuSO_4$ es:

$$\text{Litros de disoln concentrada} = (0.0250 \cancel{\text{ mol CuSO}_4})\left(\frac{1 \text{ L disoln}}{1.00 \cancel{\text{ mol CuSO}_4}}\right) = 0.0250 \text{ L}$$

La ▼ **FIGURA 4.17** muestra la dilución realizada en el laboratorio. Observe que la disolución diluida de sulfato cúprico tiene un color menos intenso que la concentrada.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuánto cambia la molaridad de una disolución de KBr 0.50 *M* cuando se le agrega agua hasta duplicar su volumen?

En situaciones de laboratorio, los cálculos de este tipo generalmente se efectúan con una ecuación deducida al recordar que el número de moles de soluto es el mismo tanto en la disolución concentrada como en la diluida, y que los moles de soluto = molaridad de soluto × volumen de disoln:

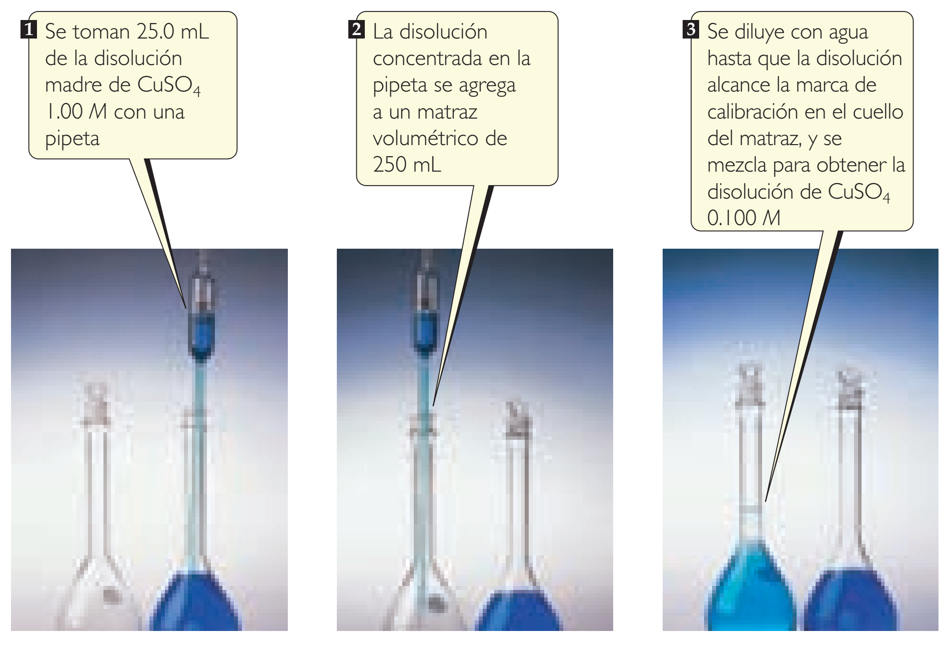
$$\text{Moles de soluto en la disoln conc} = \text{moles de soluto en la disoln diluida}$$

$$M_{\text{X conc}} \times V_{\text{disoln conc}} = M_{\text{X dil}} \times V_{\text{disoln dil}} \qquad [4.34]$$

Aunque la ecuación 4.34 se dedujo en este libro en términos de litros, puede emplearse cualquier unidad de volumen, siempre y cuando se utilice en ambos lados de la ecuación. Por ejemplo, en el cálculo realizado para la disolución de $CuSO_4$, se tiene:

$$(1.00\ M)(V_{\text{conc}}) = (0.100\ M)(250.\ \text{mL})$$

Al despejar V_{conc}, se obtiene $V_{\text{conc}} = 25.0$ mL, como antes.



▲ **FIGURA 4.17** **Procedimiento para preparar 250 mL de $CuSO_4$ 0.100 *M*, mediante la dilución de $CuSO_4$ 1.00 *M*.**

LA QUÍMICA Y LA VIDA

BEBER DEMASIADA AGUA PUEDE CAUSAR LA MUERTE

Durante mucho tiempo se pensó que la deshidratación era un peligro potencial para la gente que realizaba una actividad física muy intensa y prolongada. Por ello, se animaba a los atletas a beber grandes cantidades de agua mientras realizaban su actividad deportiva. La tendencia de hidratarse en exceso se difundió por todo el mundo; por eso, actualmente mucha gente lleva consigo botellas de agua adonde quiera que va y trata de mantenerse bien hidratada.

Sin embargo, en algunas circunstancias, beber demasiada agua es un peligro mayor que no beber lo suficiente. El consumo excesivo de agua puede ocasionar *hiponatremia*, una condición en la que la concentración del ion sodio en la sangre es demasiado baja. En la década pasada, al menos cuatro maratonistas murieron por un trauma relacionado con la hiponatremia, y docenas más enfermaron seriamente. Por ejemplo, en 2003, una maratonista llamada Hillary Bellamy, quien participaba por primera vez en la maratón Marine Corps, colapsó cerca de la milla 22 y murió al día siguiente. El médico que la atendió dijo que había muerto por una inflamación cerebral inducida por hiponatremia, como resultado de haber bebido demasiada agua, antes y durante la carrera.

El nivel normal de sodio en la sangre es de 135 a 145 m*M* (m*M* = milimolar $= 1 \times 10^{-3}$ *M*). Cuando ese nivel de sodio desciende a 125 m*M*, se siente confusión y mareo. Una concentración del mismo elemento por debajo de 120 m*M* puede resultar crítica. Un maratonista u otro atleta que realiza alguna otra actividad podría presentar niveles peligrosamente bajos, si al sudar pierde sal (NaCl) y al mismo tiempo bebe en exceso agua libre de NaCl para compensar el agua perdida. Esta condición afecta más a las mujeres que a los hombres, debido a la composición corporal y a patrones del metabolismo. Ingerir bebidas especiales para los deportistas, las cuales contienen electrolitos, ayuda a evitar la hiponatremia.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 4.63, 4.64

EJERCICIO RESUELTO 4.14 Preparación de una disolución por dilución

¿Cuántos mililitros de H_2SO_4 3.0 *M* se necesitan para preparar 450 mL de H_2SO_4 0.10 *M*?

SOLUCIÓN

Análisis Necesitamos diluir una disolución concentrada. Se conoce la molaridad del ácido en una disolución más concentrada (3.0 *M*), así como el volumen y la molaridad de la más diluida que contiene el mismo soluto (450 mL de disolución 0.10 *M*). Debe calcularse el volumen de la disolución concentrada necesario para preparar la disolución diluida.

Estrategia Es posible calcular el número de moles de soluto, H_2SO_4, en la disolución diluida, y después obtener el volumen de la disolución concentrada necesario para obtener esta cantidad de soluto. Como alternativa, se aplica directamente la ecuación 4.34. Comparemos los dos métodos.

Solución El cálculo del número de moles de H_2SO_4 en la disolución diluida es:

$$\text{Moles de } H_2SO_4 \text{ en la disolución diluida} = (0.450\ \cancel{\text{L disoln}})\left(\frac{0.10 \text{ mol } H_2SO_4}{1\ \cancel{\text{L disoln}}}\right)$$
$$= 0.045 \text{ mol } H_2SO_4$$

Cálculo del volumen de la disolución concentrada que contiene 0.045 moles de H_2SO_4:

$$\text{Litros de la disoln conc} = (0.045\ \cancel{\text{mol } H_2SO_4})\left(\frac{1 \text{ L disoln}}{3.0\ \cancel{\text{mol } H_2SO_4}}\right) = 0.015 \text{ L disoln}$$

La conversión de litros a mililitros da 15 mL.
Si se aplica la ecuación 4.34, se obtiene el mismo resultado:

$$(3.0\ M)(V_{\text{conc}}) = (0.10\ M)(450 \text{ mL})$$
$$(V_{\text{conc}}) = \frac{(0.10\ \cancel{M})(450 \text{ mL})}{3.0\ \cancel{M}} = 15 \text{ mL}$$

De cualquier manera, se observa que si se inicia con 15 mL de H_2SO_4 3.0 *M* y se diluyen a un volumen total de 450 mL, se obtendrá la disolución de ácido sulfúrico 0.10 *M* requerida.

Comprobación El volumen calculado parece razonable porque un pequeño volumen de disolución concentrada se utiliza para preparar un gran volumen de disolución diluida.

Comentario El primer enfoque también permite encontrar la concentración final de un soluto cuando se mezclan dos disoluciones con diferentes concentraciones del mismo, mientras que el segundo enfoque, utilizando la ecuación 4.34, solo puede aplicarse cuando se diluye una disolución concentrada con disolvente puro.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) ¿Qué volumen de una disolución de nitrato de plomo(II) 2.50 *M* contiene 0.0500 moles de Pb^{2+}? ***b***) ¿Cuántos mililitros de una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 5.0 *M* deben diluirse para preparar 250 mL de una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0.10 *M*? ***c***) Si se diluyen 10.0 mL de una disolución madre de NaOH 10.0 *M* para formar 250 mL, ¿cuál es la concentración de NaOH en la disolución resultante?

Respuestas: ***a***) 0.0200 L = 20.0 mL, ***b***) 5.0 mL, ***c***) 0.40 *M*

4.6 ESTEQUIOMETRÍA DE REACCIONES EN DISOLUCIÓN Y ANÁLISIS QUÍMICO

En el capítulo 3 se aprendió que al conocer la ecuación química y la cantidad de un reactivo consumido en la reacción, es posible calcular las cantidades de otros reactivos y productos. En esta sección se extiende este concepto a reacciones que implican disoluciones.

Recuerde que los coeficientes de una ecuación balanceada indican el número relativo de moles de reactivos y productos. (Sección 3.6) Para utilizar esta información, se debe convertir a moles las masas de las sustancias que participan en una reacción. Cuando se manejan sustancias puras, como en el capítulo 3, se emplea la masa molar para la conversión entre gramos y moles de las sustancias. Esta conversión no es válida al trabajar con una disolución porque tanto el soluto como el disolvente contribuyen a su masa. Sin embargo, si se conoce la concentración del soluto, entonces puede utilizarse su molaridad y el volumen de la disolución para determinar el número de moles (moles de soluto X = $M_X \times V$). La ▼ **FIGURA 4.18** resume este método de estequiometría para la reacción entre una sustancia pura y una disolución.

EJERCICIO RESUELTO 4.15 Uso de las relaciones de masa en una reacción de neutralización

¿Cuántos gramos de $Ca(OH)_2$ se necesitan para neutralizar 25.0 mL de HNO_3 0.100 *M*?

SOLUCIÓN

Análisis Los reactivos son un ácido, HNO_3, y una base, $Ca(OH)_2$. Se conocen el volumen y la molaridad del HNO_3, y se pregunta cuántos gramos de $Ca(OH)_2$ se necesitan para neutralizar esta cantidad de HNO_3.

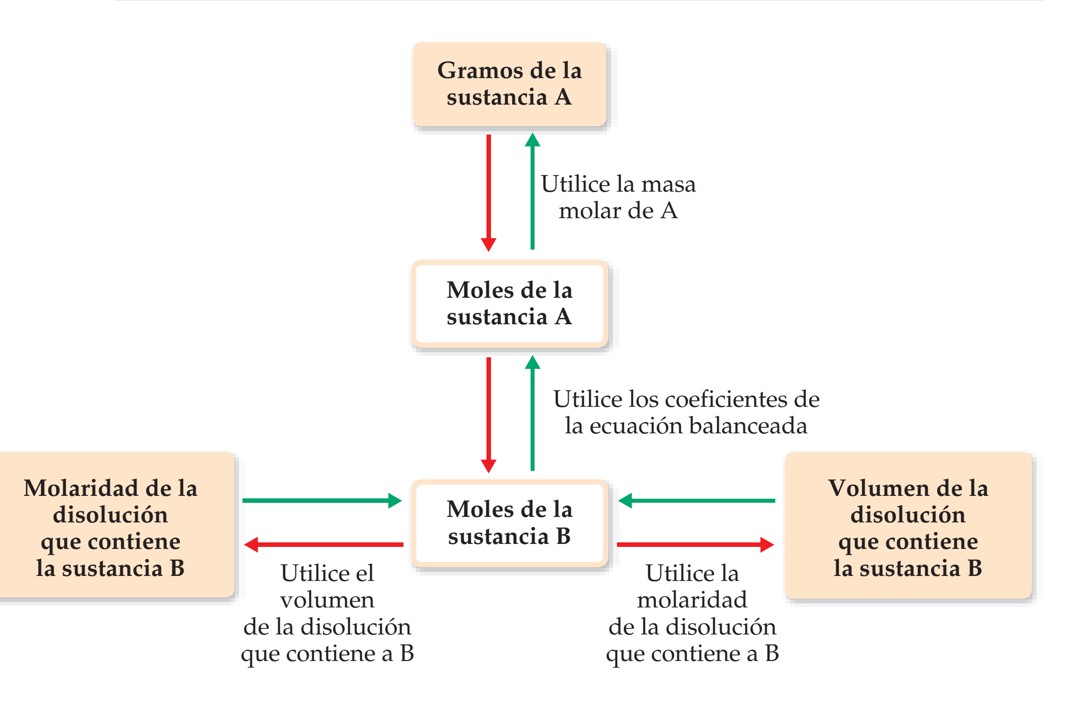
Estrategia Siguiendo los pasos indicados por las flechas verdes en la figura 4.18, se puede utilizar la molaridad del soluto y el volumen de la disolución de HNO_3 (sustancia B en la figura 4.18) para calcular el número de moles de HNO_3. Después se emplea la ecuación balanceada para relacionar los moles de HNO_3 con los moles de $Ca(OH)_2$ (sustancia A). Por último, se aplica la masa molar para convertir moles a gramos de $Ca(OH)_2$:

$$V_{HNO_3} \times M_{HNO_3} \Rightarrow \text{moles } HNO_3 \Rightarrow \text{moles } Ca(OH)_2 \Rightarrow \text{g } Ca(OH)_2$$

Solución El producto de la concentración molar de un soluto en una disolución y el volumen de la misma, en litros, da el número de moles de soluto:

$$\text{Moles de } HNO_3 = V_{HNO_3} \times M_{HNO_3} = (0.0250 \cancel{L})\left(\frac{0.100 \text{ mol } HNO_3}{\cancel{L}}\right)$$

$$= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol } HNO_3$$



► **FIGURA 4.18** **Procedimiento para resolver problemas de estequiometría que implican reacciones entre una sustancia pura A y una disolución que contiene una sustancia B de concentración conocida.** Iniciando con una masa conocida de la sustancia A, se siguen las flechas rojas para determinar el volumen de la disolución que contiene a B (si se conoce la molaridad de B) o la molaridad de B en la disolución que la contiene (si se conoce el volumen de la disolución donde se encuentra B). Si se comienza ya sea con un volumen o una molaridad conocidos para la disolución que contiene a B, se siguen las flechas verdes para determinar la masa de la sustancia A.

Como esta es una reacción de neutralización, el HNO_3 y el $Ca(OH)_2$ reaccionan para formar H_2O y la sal que contiene Ca^{2+} y NO_3^-:

$$2\,HNO_3(ac) + Ca(OH)_2(s) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + Ca(NO_3)_2(ac)$$

Así, 2 mol de $HNO_3 \simeq$ mol de $Ca(OH)_2$. Por lo tanto,

$$\text{Gramos de } Ca(OH)_2 = (2.50 \times 10^{-3}\ \text{mol HNO}_3)\left(\frac{1\ \text{mol Ca(OH)}_2}{2\ \text{mol HNO}_3}\right)\left(\frac{74.1\ \text{g Ca(OH)}_2}{1\ \text{mol Ca(OH)}_2}\right)$$

$$= 0.0926\ \text{g Ca(OH)}_2$$

Comprobación La respuesta es razonable porque solo se requiere una pequeña cantidad de base para neutralizar un pequeño volumen de una solución diluida de un ácido.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) ¿Cuántos gramos de NaOH se requieren para neutralizar 20.0 mL de una disolución de H_2SO_4 0.150 *M*? ***b)*** ¿Cuántos litros de HCl(*ac*) 0.500 *M* se necesitan para reaccionar completamente con 0.100 moles de $Pb(NO_3)_2(ac)$, formando un precipitado de $PbCl_2(s)$?

Respuestas: ***a)*** 0.240 g, ***b)*** 0.400 L

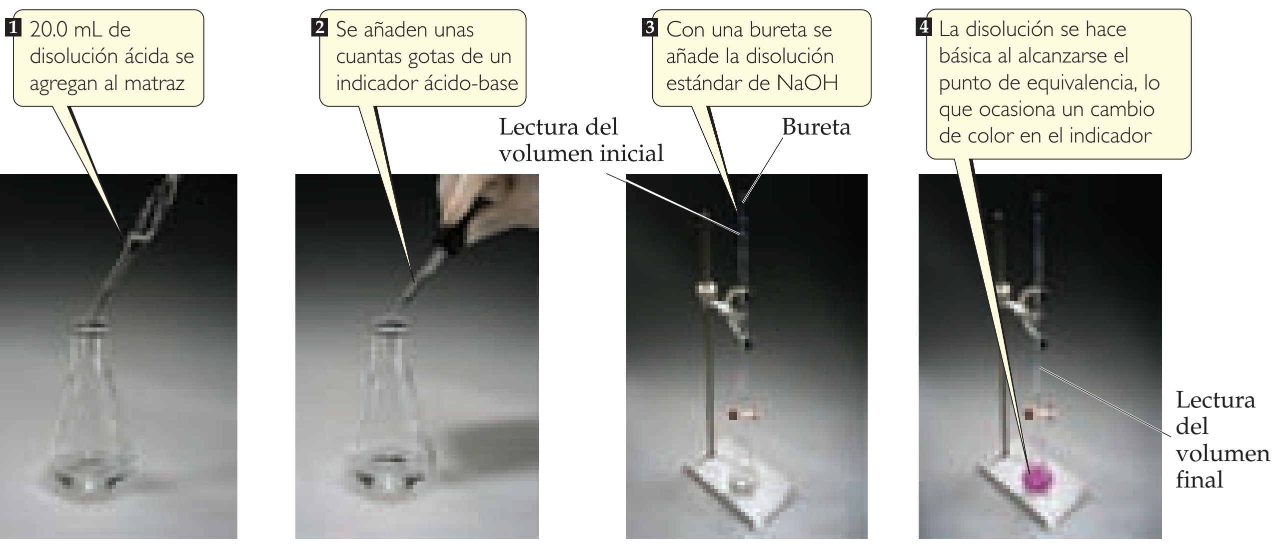
Titulaciones

Para determinar la concentración de un soluto particular en una disolución, los químicos con frecuencia realizan una **titulación**, que implica la combinación de una disolución donde se desconoce la concentración del soluto con una disolución que contiene un reactivo de concentración conocida, llamada **disolución estándar**. Se agrega disolución estándar justo lo suficiente para que el reactivo reaccione completamente con el soluto en la disolución de concentración desconocida. El punto en el cual se han mezclado las cantidades estequiométricamente equivalentes se conoce como **punto de equivalencia.**

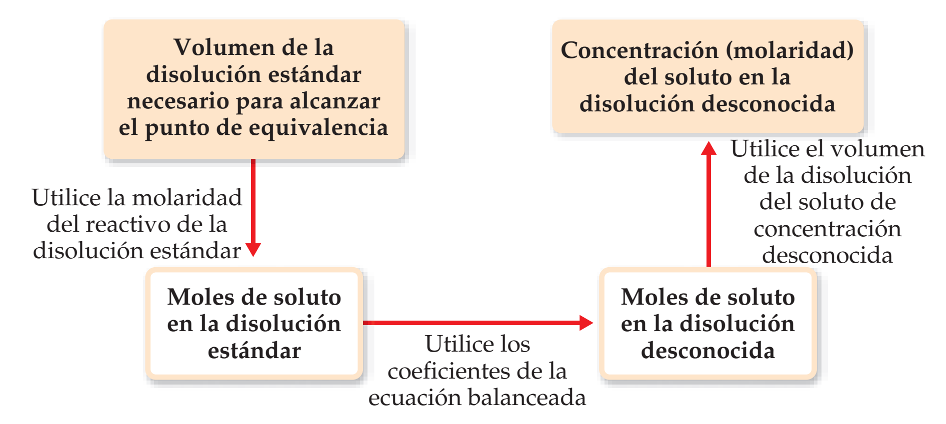
Las titulaciones pueden realizarse utilizando reacciones de neutralización, de precipitación o de oxidación-reducción. La ▼ **FIGURA 4.19** ilustra una típica titulación de neutralización entre una disolución de HCl de concentración desconocida y una disolución de NaOH con una concentración de 0.100 *M* (la disolución estándar). Para determinar la concentración del HCl, primero se introduce en un matraz un volumen específico de esa disolución; en este ejemplo, 20.0 mL. Después se agregan unas cuantas gotas de un indicador ácido-base, que es un colorante que cambia de color cuando se presenta el punto de equiva-

IMAGINE

¿Cómo cambiaría el volumen de la disolución estándar agregada si esa disolución fuera $Ba(OH)_2(ac)$ en lugar de NaOH(*ac*)?



▲ **FIGURA 4.19 Procedimiento de titulación de un ácido con una disolución estándar de NaOH.** El indicador ácido-base, fenolftaleína, es incoloro en disoluciones ácidas, pero adquiere un color rosa en disoluciones básicas.



▶ **FIGURA 4.20 Procedimiento para determinar la concentración de un soluto en una disolución mediante titulación con una disolución estándar.**

lencia.* Por ejemplo, la fenolftaleína es incolora en disoluciones ácidas, pero es rosa en disoluciones básicas. Entonces la disolución estándar se agrega poco a poco hasta que la disolución se torne rosa, indicando así que la reacción de neutralización entre el HCl y el NaOH se ha completado. La disolución estándar se añade mediante una *bureta* de manera que sea posible determinar exactamente el volumen añadido de disolución de NaOH. Conociendo los volúmenes de ambas disoluciones y la concentración del soluto en la disolución estándar, es posible calcular la concentración de soluto en la disolución desconocida, como se describe en la ▲ **FIGURA 4.20**.

EJERCICIO RESUELTO 4.16 Determinación de la concentración de un soluto en una disolución a través de una titulación ácido-base

Un método comercial utilizado para pelar papas es sumergirlas en una disolución de NaOH durante un breve lapso, después sacarlas y rociarlas a presión para eliminar la cáscara. La concentración del NaOH es normalmente de 3 a 6 *M*, y la disolución debe analizarse periódicamente. En uno de tales análisis se requirieron 45.7 mL de H_2SO_4 0.500 *M* para neutralizar una muestra de 20.0 mL de disolución de NaOH. ¿Cuál es la concentración del NaOH en la disolución?

SOLUCIÓN

Análisis Se conoce el volumen (45.7 mL) y la molaridad del H_2SO_4 (0.500 *M*) en la disolución (la disolución estándar) que reacciona completamente con 20.0 mL de NaOH. Se pide calcular la molaridad del NaOH en la disolución.

Estrategia Siguiendo los pasos de la figura 4.20, puede utilizarse el volumen del H_2SO_4 y su molaridad para calcular el número de moles de H_2SO_4. Después se emplea esta cantidad y la ecuación balanceada de la reacción para calcular el número de moles de NaOH. Por último, se utilizan los moles de NaOH y el volumen de la disolución del mismo para calcular la molaridad del NaOH.

Solución El número de moles de H_2SO_4 es el producto del volumen de la disolución y la molaridad del H_2SO_4 en la misma:

$$\text{Moles de } H_2SO_4 = (45.7 \text{ mL disoln})\left(\frac{1 \text{ L disoln}}{1000 \text{ mL disoln}}\right)\left(\frac{0.500 \text{ mol } H_2SO_4}{\text{L disoln}}\right)$$
$$= 2.28 \times 10^{-2} \text{ mol } H_2SO_4$$

Los ácidos reaccionan con los hidróxidos metálicos para formar agua y una sal. Así, la ecuación balanceada para la reacción de neutralización es

$$H_2SO_4(ac) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + Na_2SO_4(ac)$$

De acuerdo con la ecuación balanceada, 1 mol de $H_2SO_4 \simeq$ 2 mol de NaOH. Por lo tanto,

$$\text{Moles de NaOH} = (2.28 \times 10^{-2} \text{ mol } H_2SO_4)\left(\frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } H_2SO_4}\right)$$
$$= 4.56 \times 10^{-2} \text{ mol NaOH}$$

*De manera más precisa, el cambio de color de un indicador señala el punto final de la titulación, el cual se encuentra muy cerca del punto de equivalencia si se elige el indicador adecuado. En la sección 17.3, se analizan con mayor detalle las titulaciones ácido-base.

Conociendo el número de moles de NaOH presentes en 20.0 mL de disolución, es posible calcular la molaridad del NaOH en esta disolución:

$$\text{Molaridad de NaOH} = \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L disoln}} = \left(\frac{4.56 \times 10^{-2}\ \text{mol NaOH}}{20.0\ \text{mL disoln}}\right)\left(\frac{1000\ \text{mL disoln}}{1\ \text{L disoln}}\right)$$

$$= 2.28\ \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L soln}} = 2.28\ M$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la molaridad del NaOH en una disolución si se necesitan 48.0 mL de la misma para neutralizar 35.0 mL de H_2SO_4 0.144 M?

Respuesta: 0.210 M

EJERCICIO RESUELTO 4.17 Determinación de la cantidad de soluto empleando una titulación

La cantidad de Cl^- en el suministro de agua municipal se determinó titulando la muestra con Ag^+. La reacción de precipitación que tiene lugar durante la titulación es

$$Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s)$$

El punto final en este tipo de titulación se hace evidente por un cambio en el color de un tipo especial de indicador. ***a)*** ¿Cuántos gramos del ion cloruro hay en una muestra de agua, si se necesitan 20.2 mL de Ag^+ 0.100 M para reaccionar con todo el cloruro en la muestra? ***b)*** Si la muestra tiene una masa de 10.0 g, ¿qué porcentaje de Cl^- contiene?

SOLUCIÓN

Análisis Se conoce el volumen de una disolución de Ag^+ (20.2 mL) y la molaridad de este ion en la disolución (0.100 M), además de la ecuación química para la reacción del ion Ag^+ con el ion Cl^-. Se pide calcular el número de gramos de Cl^- y su porcentaje en masa en la muestra.

***a)* Estrategia** Podemos seguir el procedimiento indicado por las flechas verdes en la figura 4.18. Se inicia utilizando el volumen de la disolución y la molaridad de Ag^+ para calcular el número de moles de Ag^+ empleados en la titulación. Entonces se aplica la ecuación balanceada para determinar los moles de Cl^- en la muestra y, a partir de ahí, los gramos de Cl^-.

Solución

$$\text{Moles de } Ag^+ = (20.2\ \text{mL disoln})\left(\frac{1\ \text{L disoln}}{1000\ \text{mL disoln}}\right)\left(\frac{0.100\ \text{mol } Ag^+}{\text{L disoln}}\right)$$

$$= 2.02 \times 10^{-3}\ \text{mol } Ag^+$$

A partir de la ecuación balanceada se observa que 1 mol $Ag^+ \simeq$ 1 mol Cl^-. Utilizando esta información y la masa molar de Cl, resulta

$$\text{Gramos de } Cl^- = (2.02 \times 10^{-3}\ \text{mol } Ag^+)\left(\frac{1\ \text{mol } Cl^-}{1\ \text{mol } Ag^+}\right)\left(\frac{35.5\ \text{g } Cl^-}{\text{mol } Cl^-}\right)$$

$$= 7.17 \times 10^{-2}\ \text{g } Cl^-$$

***b)* Estrategia** Para calcular el porcentaje de Cl^- en la muestra, se compara el número de gramos de Cl^- en la muestra, 7.17×10^{-2} g, con la masa original de la muestra, 10.0 g.

Solución

$$\text{Porcentaje de } Cl^- = \frac{7.17 \times 10^{-2}\ \text{g}}{10.0\ \text{g}} \times 100\% = 0.717\%\ Cl^-$$

Comentario El ion cloruro es uno de los iones más comunes en el agua potable y en el agua residual. El agua del océano contiene 1.92% de Cl^-. Si el agua que contiene Cl^- tiene o no un sabor salado depende de la presencia de otros iones. Si los únicos iones que acompañaran al Cl^- fueran de Na^+, podría detectarse un sabor salado con una concentración de Cl^- tan pequeña como 0.03%.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de una mena de hierro se disuelve en ácido, y el hierro se convierte en Fe^{2+}. Después, la muestra se titula con 47.20 mL de una disolución de MnO_4^- 0.02240 *M*. La reacción de oxidación-reducción que ocurre durante la titulación es:

$$MnO_4^-(ac) + 5\,Fe^{2+}(ac) + 8\,H^+(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 5\,Fe^{3+}(ac) + 4\,H_2O(l)$$

a) ¿Cuántos moles de MnO_4^- se agregaron a la disolución? ***b***) ¿Cuántos moles de Fe^{2+} había en la muestra? ***c***) ¿Cuántos gramos de hierro había en la muestra? ***d***) Si la muestra tenía una masa de 0.8890 g, ¿cuál es el porcentaje de hierro en la muestra?

Respuestas: ***a***) 1.057×10^{-3} mol MnO_4^-, ***b***) 5.286×10^{-3} mol Fe^{2+}, ***c***) 0.2952 g, ***d***) 33.21%

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO **Conjunción de conceptos**

Nota: *Los ejercicios de integración requieren habilidades desarrolladas en capítulos anteriores, así como las de este capítulo.*

Una muestra de 70.5 mg de fosfato de potasio se agrega a 15.0 mL de nitrato de plata 0.050 *M*, lo que da como resultado la formación de un precipitado. ***a***) Escriba la ecuación molecular de la reacción. ***b***) ¿Cuál es el reactivo limitante de la reacción? ***c***) Calcule el rendimiento teórico, en gramos, del precipitado que se forma.

SOLUCIÓN

a) El fosfato de potasio y el nitrato de plata son compuestos iónicos. El fosfato de potasio contiene iones K^+ y PO_4^{3-}, así que su fórmula química es K_3PO_4. El nitrato de plata contiene iones Ag^+ y NO_3^-, por lo que su fórmula química es $AgNO_3$. Como ambos reactivos son electrolitos fuertes, la disolución contiene iones K^+, PO_4^{3-}, Ag^+ y NO_3^-, antes de que ocurra la reacción. De acuerdo con las reglas de solubilidad de la tabla 4.1, los iones Ag^+ y PO_4^{3-} forman un compuesto insoluble, así que el Ag_3PO_4 se precipitará de la disolución. En contraste, el K^+ y el NO_3^- permanecerán en disolución porque el KNO_3 es soluble en agua. Por lo tanto, la ecuación molecular balanceada para la reacción es

$$K_3PO_4(ac) + 3\,AgNO_3(ac) \longrightarrow Ag_3PO_4(s) + 3\,KNO_3(ac)$$

b) Para determinar el reactivo limitante, se debe examinar el número de moles de cada reactivo. (Sección 3.7) El número de moles del K_3PO_4 se calcula a partir de la masa de la muestra utilizando la masa molar como factor de conversión. (Sección 3.4) La masa molar del K_3PO_4 es 3(39.1) + 31.0 + 4(16.0) = 212.3 g/mol. Al convertir miligramos a gramos y después a moles, se tiene

$$(70.5\ \text{mg}\ K_3PO_4)\left(\frac{10^{-3}\ \text{g}\ K_3PO_4}{1\ \text{mg}\ K_3PO_4}\right)\left(\frac{1\ \text{mol}\ K_3PO_4}{212.3\ \text{g}\ K_3PO_4}\right) = 3.32 \times 10^{-4}\ \text{mol}\ K_3PO_4$$

Se determina el número de moles de $AgNO_3$ a partir del volumen de la disolución estándar y la molaridad del $AgNO_3$ en la disolución. (Sección 4.5) Al convertir mililitros a litros y después a moles, se tiene

$$(15.0\ \text{mL})\left(\frac{10^{-3}\ \text{L}}{1\ \text{mL}}\right)\left(\frac{0.050\ \text{mol}\ AgNO_3}{\text{L}}\right) = 7.5 \times 10^{-4}\ \text{mol}\ AgNO_3$$

Al comparar las cantidades de los dos reactivos, se encuentra que hay $(7.5 \times 10^{-4})/(3.32 \times 10^{-4}) = 2.3$ veces más moles de $AgNO_3$ que moles de K_3PO_4. Sin embargo, de acuerdo con la ecuación balanceada, 1 mol de K_3PO_4 requiere 3 moles de $AgNO_3$. Por lo tanto, no hay suficiente $AgNO_3$ para consumir todo el K_3PO_4, y el $AgNO_3$ es el reactivo limitante.

c) El precipitado es Ag_3PO_4, cuya masa molar es 3(107.9) + 31.0 + 4(16.0) = 418.7 g/mol. Para calcular el número de gramos de Ag_3PO_4 que podría generarse en esta reacción (el rendimiento teórico), se emplea el número de moles del reactivo limitante, convirtiendo los moles de $AgNO_3 \Rightarrow$ moles de $Ag_3PO_4 \Rightarrow$ gramos de Ag_3PO_4. Se utilizan los coeficientes de la ecuación balanceada para convertir moles de $AgNO_3$ en moles de Ag_3PO_4, y se emplea la masa molar de Ag_3PO_4 para convertir a gramos el número de moles de esta sustancia.

$$(7.5 \times 10^{-4}\ \text{mol}\ AgNO_3)\left(\frac{1\ \text{mol}\ Ag_3PO_4}{3\ \text{mol}\ AgNO_3}\right)\left(\frac{418.7\ \text{g}\ Ag_3PO_4}{1\ \text{mol}\ Ag_3PO_4}\right) = 0.10\ \text{g}\ Ag_3PO_4$$

La respuesta tiene dos cifras significativas porque la cantidad de $AgNO_3$ está dada con solo dos cifras significativas.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 4.1 Las disoluciones en las que el agua es el medio disolvente se conocen como **disoluciones acuosas**. El componente de la disolución que se encuentra en mayor cantidad es el **disolvente**. Los demás componentes son los **solutos.**

Cualquier sustancia cuya disolución acuosa contenga iones se conoce como **electrolito**. Cualquier sustancia que forme una disolución que no contenga iones se conoce como **no electrolito**. Los electrolitos que están presentes en disolución completamente como iones son **electrolitos fuertes**, mientras que aquellos que están parcialmente como iones y parcialmente como moléculas son **electrolitos débiles**. Los compuestos iónicos se disocian en iones cuando se disuelven, y son electrolitos fuertes. La disolución de las sustancias iónicas es posible mediante el proceso de **solvatación**, es decir, la interacción de los iones con moléculas polares del disolvente. La mayoría de los compuestos moleculares son no electrolitos, aunque algunos son electrolitos débiles, y unos cuantos son electrolitos fuertes. Cuando se representa la ionización de un electrolito débil en disolución, se utilizan flechas que apuntan en ambos sentidos, las cuales indican que las reacciones directa e inversa pueden lograr un balance químico, conocido como **equilibrio químico**.

SECCIÓN 4.2 Las **reacciones de precipitación** son aquellas en las que se forma un producto insoluble, llamado **precipitado**. Las reglas de solubilidad ayudan a determinar si un compuesto iónico será soluble en agua o no. (La **solubilidad** de una sustancia es la cantidad máxima de la misma que se disuelve en una cantidad dada de disolvente). Reacciones como las de precipitación, en las que los cationes y los aniones parecen intercambiar compañeros, se conocen como **reacciones de intercambio** o **reacciones de metátesis**.

Las ecuaciones químicas pueden escribirse de tal forma que muestren si las sustancias disueltas están presentes en la disolución como iones o como moléculas en forma predominante. Cuando se utilizan las fórmulas químicas completas de todos los reactivos y productos, la ecuación se conoce como **ecuación molecular**. Una **ecuación iónica completa** muestra a todos los electrolitos fuertes disueltos en forma de sus iones componentes. En una **ecuación iónica neta**, se omiten aquellos iones que pasan por la reacción sin cambios (**iones espectadores**).

SECCIÓN 4.3 Los ácidos y las bases son electrolitos importantes. Los **ácidos** son donadores de protones; incrementan la concentración de $H^+(ac)$ de las disoluciones acuosas a las que se agregan. Las **bases** son receptores de protones; incrementan la concentración de $OH^-(ac)$ de las disoluciones acuosas. Los ácidos y las bases que son electrolitos fuertes se conocen como **ácidos fuertes** y **bases fuertes**, respectivamente. Aquellos que son electrolitos débiles son **ácidos débiles** y **bases débiles**. Cuando se mezclan disoluciones de ácidos y bases, ocurre una reacción de neutralización. La **reacción de neutralización** entre un ácido y un hidróxido metálico produce agua y una **sal**. También pueden formarse gases como resultado de reacciones de neutralización. La reacción de un sulfuro con un ácido forma $H_2S(g)$; la reacción entre un carbonato y un ácido forma $CO_2(g)$.

SECCIÓN 4.4 La **oxidación** es la pérdida de electrones que experimenta una sustancia, mientras que la **reducción** es la ganancia de electrones por una sustancia. Los **números de oxidación** dan cuenta de los electrones durante las reacciones químicas y se asignan a los átomos por medio de reglas específicas. La oxidación de un elemento da como resultado un incremento en su número de oxidación, mientras que la reducción implica una disminución en el número de oxidación. La oxidación siempre va acompañada por la reducción, lo que da lugar a **reacciones de oxidación-reducción o rédox**.

Muchos metales se oxidan por O_2, ácidos o sales. Las reacciones rédox entre metales y ácidos, y entre metales y sales se conocen como **reacciones de desplazamiento**. Los productos de estas reacciones de desplazamiento siempre son un elemento (H_2 o un metal) y una sal. La comparación de tales reacciones permite clasificar a los metales de acuerdo con su facilidad de oxidación. La lista de metales arreglada en orden decreciente de su facilidad de oxidación se conoce como **serie de actividad rédox de los metales**. Cualquier metal de la lista puede oxidarse por los iones de los metales (o, en su caso, por el H^+) que se encuentran por debajo de él en la serie de actividad rédox.

SECCIÓN 4.5 La **concentración de un soluto** en una disolución expresa la cantidad del soluto disuelto en una cantidad dada de la disolución. Una de las formas comunes de expresar la concentración de un soluto en una disolución es en términos de la molaridad. La **molaridad de un soluto** en una disolución es el número de moles del soluto por litro de disolución. La molaridad permite realizar conversiones entre el volumen de una disolución y el número de moles de soluto. Las disoluciones de molaridad conocida pueden prepararse pesando el soluto y diluyéndolo hasta un volumen conocido, o mediante la **dilución** de una disolución del soluto más concentrada, de concentración conocida (una disolución madre). Al agregar disolvente a la disolución (el proceso de dilución) se disminuye la concentración del soluto sin modificar el número de moles del soluto en la disolución ($M_{\text{X conc}} \times V_{\text{disoln conc}} = M_{\text{X dil}} \times V_{\text{disoln dil}}$).

SECCIÓN 4.6 En el proceso conocido como **titulación**, se combina una disolución de concentración conocida de un reactivo (una **disolución estándar**) con una disolución de concentración desconocida de un soluto, para así determinar esta última o la cantidad de soluto en la muestra desconocida. El punto en la titulación en la que reaccionan cantidades estequiométricamente equivalentes de reactivos se conoce como **punto de equivalencia**. Se puede utilizar un indicador para mostrar el punto final de la titulación, el cual está muy cercano al punto de equivalencia.

HABILIDADES CLAVE

- Reconocer compuestos como ácidos o bases, y como electrolitos fuertes, débiles o no electrolitos. (Secciones 4.1 y 4.3)
- Reconocer reacciones por tipo y ser capaz de predecir los productos de reacciones simples como ácido-base, precipitación y rédox. (Secciones 4.2 a 4.4)
- Calcular la molaridad de una sustancia y emplearla para conversión entre moles de una sustancia en disolución y el volumen de la disolución. (Sección 4.5)
- Describir cómo realizar una dilución y lograr una concentración deseada, así como efectuar los cálculos correspondientes. (Sección 4.5)
- Describir cómo efectuar una titulación e interpretar sus resultados, así como realizar los cálculos estequiométricos correspondientes. (Sección 4.6)

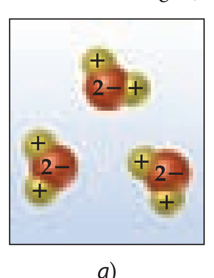
ECUACIONES CLAVE

- $\text{Molaridad del soluto} = \dfrac{\text{moles del soluto}}{\text{volumen de la disolución en litros}}$ [4.32] La molaridad es la unidad de concentración más común en química.
- $M_{\text{conc}} \times V_{\text{conc}} = M_{\text{disoln}} \times V_{\text{disoln}}$ [4.34] Cuando se agrega un disolvente a una disolución concentrada en un soluto, para preparar una disolución diluida del mismo, se pueden calcular las molaridades del soluto y los volúmenes de ambas disoluciones, concentrada y diluida, si se conocen tres de las cantidades.

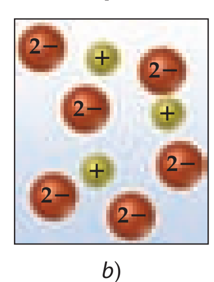
EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

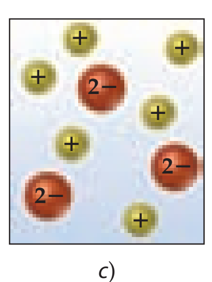
4.1 ¿Cuál de los siguientes esquemas describe mejor una disolución de Li_2SO_4 en agua? (Para simplificar, no se ilustran las moléculas de agua). [Sección 4.1]



a)



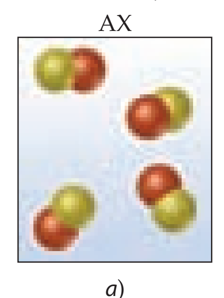
b)



c)

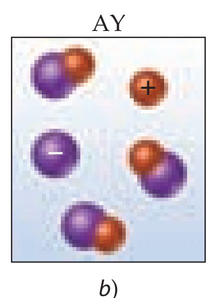
4.2 Las disoluciones acuosas de tres sustancias diferentes, AX, AY y AZ, están representadas por los tres diagramas que aparecen a continuación. Identifique cada sustancia como electrolito fuerte, electrolito débil o como no electrolito. [Sección 4.1]

AX



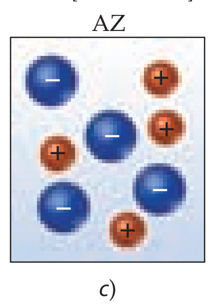
a)

AY



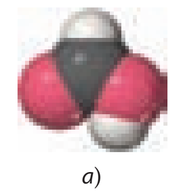
b)

AZ

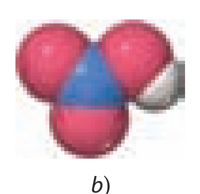


c)

4.3 Utilice las representaciones moleculares aquí mostradas para clasificar a cada compuesto como no electrolito, electrolito débil o electrolito fuerte (véase el código de colores de los elementos al final del libro). [Secciones 4.1 y 4.3]



a)



b)



c)

4.4 Una disolución de ácido acético, CH_3COOH, 0.1 *M*, provoca que se encienda la bombilla del aparato en la figura 4.2 casi con la misma intensidad que una disolución de HBr 0.001 *M*. ¿Cómo explicaría este hecho? [Sección 4.1]

4.5 Se le muestra un sólido blanco; debido a un descuido al etiquetar, no se sabe si la sustancia es cloruro de bario, cloruro de plomo o cloruro de zinc. Cuando el sólido se transfiere a un vaso de precipitados y se le añade agua, se disuelve para dar una disolución transparente. A continuación se le agrega una disolución de $Na_2SO_4(ac)$ y se forma un precipitado blanco. ¿Cuál es la identidad del sólido blanco desconocido? [Sección 4.2]



4.6 Se ha visto que los iones en disoluciones acuosas se estabilizan por las atracciones entre los iones y las moléculas de agua. Entonces, ¿por qué algunos pares de iones en una disolución forman precipitados? [Sección 4.2]

4.7 ¿Cuáles de los siguientes iones *siempre* serán iones espectadores en una reacción de precipitación? ***a***) Cl^-, ***b***) NO_3^-, ***c***) NH_4^+, ***d***) S^{2-}, ***e***) SO_4^{2-}. Explique brevemente. [Sección 4.2]

4.8 Se despegaron las etiquetas de tres botellas que contienen muestras de polvo metálico; una contiene zinc, otra tiene plomo y la restante contiene platino. Hay tres disoluciones disponibles: nitrato de sodio 1 *M*, ácido nítrico 1 *M* y nitrato de níquel 1 *M*. ¿Cómo podrían emplearse estas disoluciones para determinar las identidades de cada polvo metálico? [Sección 4.4]

4.9 Explique cómo una reacción rédox implica a los electrones de la misma forma que una reacción de neutralización involucra a los protones. [Secciones 4.3 y 4.4]

4.10 Si se desea duplicar la concentración de un soluto en una disolución, ¿cómo puede lograrse? [Sección 4.5]

PROPIEDADES GENERALES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS (sección 4.1)

4.11 Cuando se preguntó a un estudiante por qué motivo las disoluciones electrolíticas conducen electricidad, respondió que se debía al movimiento de los electrones en la disolución. ¿Es correcta la respuesta del estudiante? Si no, ¿cuál es la respuesta correcta?

4.12 Cuando se disuelve metanol, CH_3OH, en agua, da como resultado una disolución no conductora. Cuando el ácido acético, CH_3COOH, se disuelve en agua, la disolución es ácida y conduce débilmente la electricidad. Describa qué sucede durante la disolución en ambos casos y explique los diferentes resultados.

4.13 En este capítulo se aprendió que muchos sólidos iónicos se disuelven en agua como electrolitos fuertes, es decir, como iones separados en una disolución. ¿Cuáles son las propiedades del agua que facilitan este proceso? ¿Usted esperaría que los compuestos iónicos fueran solubles en líquidos elementales como el bromo o el mercurio, así como lo son en agua? Explique su respuesta.

4.14 ¿Qué significa la afirmación de que los iones son solvatados cuando una sustancia iónica se disuelve en agua?

4.15 Especifique cuáles iones están presentes en la disolución después de disolver cada una de las siguientes sustancias en agua: ***a***) $ZnCl_2$, ***b***) HNO_3, ***c***) $(NH_4)_2SO_4$, ***d***) $Ca(OH)_2$.

4.16 Especifique cuáles iones están presentes después de disolver en agua cada una de las siguientes sustancias: ***a***) MgI_2, ***b***) $Al(NO_3)_3$, ***c***) $HClO_4$, ***d***) $NaCH_3COO$.

4.17 El ácido fórmico, HCOOH, es un electrolito débil. ¿Qué partículas del soluto están presentes en una disolución acuosa de este compuesto? Escriba la ecuación química para la ionización de HCOOH.

4.18 La acetona, CH_3COCH_3, es un no electrolito; el ácido hipocloroso, HClO, es un electrolito débil; y el cloruro de amonio, NH_4Cl, es un electrolito fuerte. ***a***) ¿Cuáles son las partículas del soluto presentes en las disoluciones acuosas de cada uno de los compuestos? ***b***) Si se disuelve en una disolución 0.1 moles de cada compuesto, ¿cuál de ellos contiene 0.2 moles de partículas de soluto, cuál contiene 0.1 moles de partículas de soluto, y cuál contiene entre 0.1 y 0.2 moles de partículas de soluto?

REACCIONES DE PRECIPITACIÓN (sección 4.2)

4.19 Con base en las reglas de solubilidad, prediga si cada uno de los siguientes compuestos es soluble o insoluble en agua: ***a***) $MgBr_2$, ***b***) PbI_2, ***c***) $(NH_4)_2CO_3$, ***d***) $Sr(OH)_2$, ***e***) $ZnSO_4$.

4.20 Para cada uno de los siguientes compuestos, prediga si es soluble o insoluble en agua: ***a***) AgI, ***b***) Na_2CO_3, ***c***) $BaCl_2$, ***d***) $Al(OH)_3$, ***e***) $Zn(CH_3COO)_2$.

4.21 ¿Habrá formación de un precipitado si se mezclan las siguientes disoluciones? Si lo hay, escriba la ecuación química balanceada para cada reacción. ***a***) Na_2CO_3 y $AgNO_3$, ***b***) $NaNO_3$ y $NiSO_4$, ***c***) $FeSO_4$ y $Pb(NO_3)_2$.

4.22 Identifique el precipitado (si existe) que se forma al mezclar las siguientes disoluciones, y escriba la ecuación balanceada para cada reacción: ***a***) $NaCH_3COO$ y HCl, ***b***) KOH y $Cu(NO_3)_2$, ***c***) Na_2S y $CdSO_4$.

4.23 Escriba el nombre de los iones espectadores en cualquier reacción que pudiera ocurrir al mezclar cada uno de los siguientes pares de disoluciones:
a) $Na_2CO_3(ac)$ y $MgSO_4(ac)$
b) $Pb(NO_3)_2(ac)$ y $Na_2S(ac)$
c) $(NH_4)_3PO_4(ac)$ y $CaCl_2(ac)$

4.24 Escriba las ecuaciones iónicas netas balanceadas para las reacciones que ocurren en cada uno de los siguientes casos. Identifique el(los) ion(es) espectador(es) en cada reacción.
a) $Cr_2(SO_4)_3(ac) + (NH_4)_2CO_3(ac) \longrightarrow$
b) $Ba(NO_3)_2(ac) + K_2SO_4(ac) \longrightarrow$
c) $Fe(NO_3)_2(ac) + KOH(ac) \longrightarrow$

4.25 Muestras individuales de una disolución de una sal desconocida se tratan con disoluciones diluidas de HBr, H_2SO_4 y NaOH. En los tres casos se forman precipitados. ¿Cuál de los siguientes cationes podría contener la disolución? K^+, Pb^{2+}, Ba^{2+}.

4.26 Muestras individuales de una disolución de un compuesto iónico desconocido se tratan con disoluciones diluidas de $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ y $BaCl_2$. En los tres casos se forman precipitados. ¿Cuál de los siguientes podría ser el anión de la sal desconocida? Br^-, $CO_3{}^{2-}$, $NO_3{}^-$.

4.27 Usted sabe que un frasco sin etiqueta contiene una disolución de uno de los siguientes compuestos: $AgNO_3$, $CaCl_2$ o $Al_2(SO_4)_3$. Un amigo sugiere probar una muestra del contenido del frasco con disoluciones de $Ba(NO_3)_2$ y luego de NaCl. Explique por qué estas dos pruebas podrían ser suficientes para determinar cuál es la sal presente en la disolución.

4.28 Se mezclan tres disoluciones para formar una sola. Una contiene 0.2 moles de $Pb(CH_3COO)_2$, la segunda contiene 0.1 moles de Na_2S, y la tercera contiene 0.1 moles de $CaCl_2$. ***a***) Escriba las ecuaciones iónicas netas para la reacción (o reacciones) de precipitación que ocurran. ***b***) ¿Cuáles son los iones espectadores en la disolución?

ÁCIDOS, BASES Y REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN (sección 4.3)

4.29 ¿Cuál de las siguientes disoluciones contiene la concentración más elevada de protones solvatados: ***a***) LiOH 0.2 *M*, ***b***) HI 0.2 *M*, ***c***) alcohol metílico (CH_3OH) 1.0 *M*? Explique sus respuestas.

4.30 ¿Cuál de las siguientes disoluciones es la más básica? ***a***) NH_3 0.6 *M*, ***b***) KOH 0.150 *M*, ***c***) $Ba(OH)_2$ 0.100 *M*. Explique sus respuestas.

4.31 ¿Cuál es la diferencia entre ***a***) un ácido monoprótico y un ácido diprótico, ***b***) un ácido débil y un ácido fuerte, ***c***) un ácido y una base?

4.32 Explique las siguientes observaciones: ***a***) el NH_3 no contiene iones OH^-, pero sus disoluciones acuosas son básicas; ***b***) se dice que el HF es un ácido débil, pero es muy reactivo; ***c***) aunque el ácido sulfúrico es un electrolito fuerte, una disolución acuosa de H_2SO_4 contiene más iones $HSO_4{}^-$ que iones $SO_4{}^{2-}$.

4.33 ¿Existe alguna correlación entre los aniones que se forman cuando cada uno de los ácidos fuertes de la tabla 4.2 se disocia y los aniones que normalmente forman los compuestos iónicos solubles (tabla 4.1)? ¿Cuáles aniones, si los hay, son excepciones a la tendencia general?

4.34 ¿Cuál es la relación entre las reglas de solubilidad que aparecen en la tabla 4.1 y la lista de bases fuertes de la tabla 4.2? Otra manera de plantear la pregunta anterior es, por ejemplo, ¿por qué el $Cd(OH)_2$ no está listado como una base fuerte en la tabla 4.2?

4.35 Clasifique cada una de las siguientes sustancias como ácido, base, sal o ninguno de los anteriores. Indique si la sustancia existe en una disolución acuosa completamente en forma molecular, enteramente como iones, o como una mezcla de moléculas y iones. ***a***) HF, ***b***) acetonitrilo, CH_3CN, ***c***) $NaClO_4$, ***d***) $Ba(OH)_2$.

4.36 Una disolución acuosa de un soluto desconocido se prueba con papel tornasol y resulta ser ácida. La disolución es un conductor débil en comparación con una disolución de NaCl de la misma concentración. ¿Cuál de las siguientes sustancias podría ser la sustancia desconocida: KOH, NH_3, HNO_3, $KClO_2$, H_3PO_3, CH_3COCH_3 (acetona)?

4.37 Clasifique cada una de las siguientes sustancias en agua como no electrolito, electrolito débil o electrolito fuerte: ***a***) H_2SO_3, ***b***) C_2H_5OH (etanol), ***c***) NH_3, ***d***) $KClO_3$, ***e***) $Cu(NO_3)_2$.

4.38 Clasifique cada una de las siguientes disoluciones acuosas como no electrolito, electrolito débil o electrolito fuerte: ***a***) $LiClO_4$, ***b***) HClO, ***c***) $CH_3CH_2CH_2OH$ (propanol), ***d***) $HClO_3$, ***e***) $CuSO_4$, ***f***) $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa).

4.39 Complete y balancee las siguientes ecuaciones moleculares; después, escriba la ecuación iónica neta para cada una de ellas:
a) $HBr(ac) + Ca(OH)_2(ac) \longrightarrow$
b) $Cu(OH)_2(s) + HClO_4(ac) \longrightarrow$
c) $Al(OH)_3(s) + HNO_3(ac) \longrightarrow$

4.40 Escriba las ecuaciones moleculares y iónicas netas balanceadas para cada una de las siguientes reacciones de neutralización:
a) El ácido acético acuoso se neutraliza con hidróxido de bario acuoso.
b) El hidróxido de cromo(III) sólido reacciona con ácido nitroso acuoso.
c) Reaccionan el ácido nítrico acuoso y el amoniaco acuoso.

4.41 Escriba las ecuaciones moleculares y iónicas netas balanceadas para cada una de las siguientes reacciones, e identifique el gas formado en cada una de ellas: ***a***) el sulfuro de cadmio sólido reacciona con una disolución acuosa de ácido sulfúrico; ***b***) el carbonato de magnesio sólido reacciona con una disolución acuosa de ácido perclórico.

4.42 Debido a que el ion óxido es básico, los óxidos metálicos reaccionan fácilmente con los ácidos. ***a***) Escriba la ecuación iónica neta para la siguiente reacción:

$$FeO(s) + 2\,HClO_4(ac) \longrightarrow Fe(ClO_4)_2(ac) + H_2O(l)$$

b) Con base en la ecuación del inciso *a*), escriba la ecuación iónica neta para la reacción que ocurre entre el $NiO(s)$ y una disolución acuosa de ácido nítrico.

4.43 El carbonato de magnesio, el óxido de magnesio y el hidróxido de magnesio son sólidos blancos que reaccionan con disoluciones ácidas. ***a***) Escriba una ecuación molecular balanceada y una ecuación iónica neta para la reacción que ocurre cuando cada sustancia reacciona con una disolución de ácido clorhídrico. ***b***) Observando las reacciones en el inciso *a*), ¿podría distinguirse alguna de las tres sustancias de magnesio de las otras dos? Si es así, ¿cómo? ***c***) Si se añade $HCl(ac)$ en exceso, ¿la disolución transparente que queda después de completar la reacción contiene los mismos o diferentes iones en cada caso?

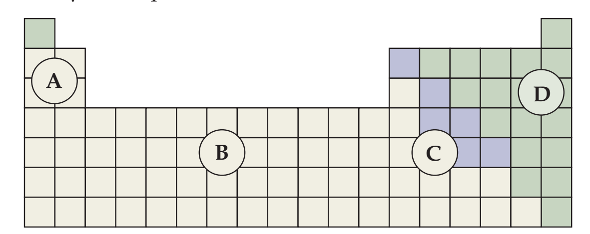
4.44 Cuando el K_2O se disuelve en agua, el ion óxido reacciona con las moléculas de agua para formar iones hidróxido. Escriba las ecuaciones molecular y iónica neta para esta reacción. De acuerdo con las definiciones de ácido y base, ¿cuál ion es la base para esta reacción? ¿Cuál es el ácido? ¿Cuál es el ion espectador en la reacción?

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN (sección 4.4)

4.45 Defina la oxidación y la reducción en términos de ***a***) transferencia de electrones y ***b***) números de oxidación.

4.46 ¿Puede haber oxidación sin oxígeno? ¿Puede ocurrir oxidación sin reducción?

4.47 ¿Cuál región de la tabla periódica mostrada incluye los elementos que se oxidan con mayor facilidad? ¿Cuál región incluye a los que se oxidan con menor facilidad?



4.48 Determine el número de oxidación del azufre para cada una de las siguientes sustancias: ***a***) sulfato de bario, $BaSO_4$, ***b***) ácido sulfuroso, H_2SO_3, ***c***) sulfuro de estroncio, SrS, ***d***) sulfuro de hidrógeno, H_2S. ***e***) Con base en estos compuestos, ¿cuál es el intervalo de los números de oxidación que el azufre puede presentar? ¿Existe alguna relación entre el intervalo de los estados de oxidación posibles para el azufre y su posición en la tabla periódica?

4.49 Determine el número de oxidación para los elementos indicados en cada una de las siguientes sustancias: ***a***) S en SO_2, ***b***) C en $COCl_2$, ***c***) Mn en $KMnO_4$, ***d***) Br en HBrO, ***e***) As en As_4, ***f***) O en K_2O_2.

4.50 Determine el número de oxidación para los elementos indicados en cada uno de los siguientes compuestos: ***a***) Co en $LiCoO_2$, ***b***) Al en $NaAlH_4$, ***c***) C en CH_3OH (metanol), ***d***) N en GaN, ***e***) Cl en $HClO_2$, ***f***) Cr en $BaCrO_4$.

4.51 ¿Cuál elemento se oxida y cuál se reduce en las siguientes reacciones?

a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$

b) $3\,Fe(NO_3)_2(ac) + 2\,Al(s) \longrightarrow 3\,Fe(s) + 2\,Al(NO_3)_3(ac)$

c) $Cl_2(ac) + 2\,NaI(ac) \longrightarrow I_2(ac) + 2\,NaCl(ac)$

d) $PbS(s) + 4\,H_2O_2(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + 4\,H_2O(l)$

4.52 ¿Cuáles de las siguientes son reacciones rédox? Para aquellas que lo son, indique cuál elemento se oxida y cuál se reduce. Para aquellas que no lo son, indique si son reacciones de precipitación o de neutralización.

a) $P_4(s) + 10\,HClO(ac) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_4(ac) + 10\,HCl(ac)$

b) $Br_2(l) + 2\,K(s) \longrightarrow 2\,KBr(s)$

c) $CH_3CH_2OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 3\,H_2O(l) + 2\,CO_2(g)$

d) $ZnCl_2(ac) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Zn(OH)_2(s) + 2\,NaCl(ac)$

4.53 Escriba las ecuaciones moleculares y iónicas netas balanceadas para las reacciones de ***a***) manganeso con ácido sulfúrico acuoso, ***b***) cromo con ácido bromhídrico acuoso, ***c***) estaño con ácido clorhídrico acuoso, ***d***) aluminio con ácido fórmico acuoso, $HCOOH(ac)$.

4.54 Escriba las ecuaciones moleculares y iónicas netas balanceadas para las reacciones de ***a***) ácido clorhídrico acuoso con níquel, ***b***) ácido sulfúrico acuoso con hierro, ***c***) ácido bromhídrico acuoso con magnesio, ***d***) ácido acético acuoso, $CH_3COOH(ac)$, con zinc.

4.55 Utilizando la serie de actividad rédox de los metales (tabla 4.5), escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las siguientes reacciones. Si no ocurre reacción alguna, simplemente escriba NR (que quiere decir que prácticamente no reaccionan). ***a***) Hierro metálico se agrega a una disolución acuosa de nitrato de cobre(II); ***b***) zinc metálico se añade a una disolución acuosa de sulfato de magnesio; ***c***) ácido bromhídrico acuoso se agrega a estaño metálico; ***d***) hidrógeno gaseoso se burbujea a una disolución acuosa de cloruro de níquel(II); ***e***) aluminio metálico se agrega a una disolución acuosa de sulfato de cobalto(II).

4.56 De acuerdo con la serie de actividad rédox de los metales (tabla 4.5), escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las siguientes reacciones. Si no sucede la reacción, simplemente escriba NR. ***a***) Níquel metálico se agrega a una disolución acuosa de nitrato de cobre(II); ***b***) una disolución acuosa de nitrato de zinc se añade a una disolución de sulfato de magnesio; ***c***) se agrega ácido clorhídrico acuoso a oro metálico; ***d***) cromo metálico se sumerge en una disolución acuosa de cloruro de cobalto(II); ***e***) hidrógeno gaseoso se burbujea a una disolución de nitrato de plata.

4.57 El cadmio metálico tiende a formar iones Cd^{2+}. Se hacen las siguientes observaciones: **i.** Cuando se coloca una tira de zinc metálico en $CdCl_2(ac)$, se deposita cadmio metálico en la tira. **ii.** Cuando una tira de cadmio metálico se coloca en $Ni(NO_3)_2(ac)$, se deposita níquel metálico en la tira. ***a***) Escriba las ecuaciones iónicas netas para explicar cada una de las observaciones anteriores. ***b***) ¿Qué puede concluir acerca de la posición del cadmio en la serie de actividad rédox de los metales? ***c***) ¿Qué experimentos tendría que realizar para localizar de manera más precisa la posición del cadmio en la serie de actividad rédox de la tabla 4.5?

4.58 ***a***) Utilice las siguientes reacciones, que se sabe que ocurren en la realidad en el sentido que se muestra, con la finalidad de preparar una serie de actividad rédox para los halógenos:

$$Br_2(ac) + 2\,NaI(ac) \longrightarrow 2\,NaBr(ac) + I_2(ac)$$

$$Cl_2(ac) + 2\,NaBr(ac) \longrightarrow 2\,NaCl(ac) + Br_2(ac)$$

b) Relacione las posiciones de los halógenos en la tabla periódica con sus ubicaciones en esta serie de actividad específica. ***c***) Prediga si ocurre alguna reacción al mezclar los siguientes reactivos: $Cl_2(ac)$ y $KI(ac)$; $Br_2(ac)$ y $LiCl(ac)$.

CONCENTRACIONES DE SOLUTOS EN DISOLUCIONES (sección 4.5)

4.59 *a*) ¿La concentración de un compuesto en una disolución es una propiedad intensiva o extensiva? *b*) ¿Cuál es la diferencia entre 0.50 moles de HCl y HCl(*ac*) 0.50 *M*?

4.60 *a*) Suponga que prepara 500 mL de una disolución 0.10 *M* de alguna sal y después se derrama un poco de esta disolución. ¿Qué sucede con la concentración de la sal en la disolución que queda en el recipiente? *b*) Suponga que prepara 500 mL de una disolución acuosa 0.10 *M* de alguna sal y la deja asentarse al descubierto por un largo periodo de tiempo, por lo que parte del agua se evapora. ¿Qué sucede con la concentración de la sal en la disolución que queda en el recipiente? *c*) Cierto volumen de una disolución 0.50 *M* contiene 4.5 g de una sal. ¿Qué masa de la sal está presente en el mismo volumen de una disolución 2.50 *M*?

4.61 *a*) Calcule la molaridad de $ZnCl_2$ en una disolución que contiene 0.175 moles de $ZnCl_2$ en exactamente 150 mL de disolución. *b*) ¿Cuántos moles de HNO_3 están presentes en 35.0 mL de una disolución de ácido nítrico 4.50 *M*? *c*) ¿Cuántos mili-litros de NaOH 6.00 *M* son necesarios para obtener 0.325 moles de NaOH?

4.62 *a*) Calcule la molaridad del Na_2CrO_4 de una disolución que se preparó al disolver 12.5 gramos de Na_2CrO_4 en agua suficiente para formar exactamente 550 mL de disolución. *b*) ¿Cuántos moles de KBr están presentes en 150 mL de una disolución 0.275 *M* en esa sal? *c*) ¿Cuántos mililitros de disolución de HCl 6.1 *M* se necesitan para obtener 0.100 moles de HCl?

4.63 En promedio, una persona adulta de sexo masculino tiene un volumen total de sangre de 5.0 L. Si la concentración del ion sodio en este individuo promedio es 0.135 *M*, ¿cuál es la masa del ion sodio que circula en la sangre?

4.64 Una persona que sufre de hiponatremia tiene una concentración del ion sodio en la sangre de 0.118 *M* y un volumen total de sangre de 4.6 L. ¿Qué masa de cloruro de sodio se necesita agregar a la sangre para elevar la concentración del ion sodio hasta 0.135 *M*, suponiendo que no hay cambio en el volumen de la sangre?

4.65 La concentración de alcohol (CH_3CH_2OH) en la sangre (CAS) se expresa en unidades de gramos de alcohol por cada 100 mL de sangre. La definición legal de intoxicación en muchas entidades de Estados Unidos es una CAS de 0.08 o mayor. ¿Cuál es la concentración de alcohol en la sangre, en unidades de molaridad, si la CAS es 0.08?

4.66 En promedio, una persona adulta del sexo masculino tiene un volumen total de sangre de 5.0 L. Después de beber unas cervezas, tiene una CAS de 0.10 (véase el ejercicio 4.65). ¿Qué masa de alcohol es la que circula en su sangre?

4.67 CCalcule *a*) la cantidad de soluto, en gramos, que hay en 0.250 L de KBr 0.175 *M*, *b*) la concentración molar de $Ca(NO_3)_2$ en una disolución que contiene 14.75 g de $Ca(NO_3)_2$ en 1.375 L, *c*) el volumen en mililitros de una disolución de Na_3PO_4 1.50 *M* que contiene 2.50 g de soluto.

4.68 *a*) ¿Cuántos gramos de soluto están presentes en 15.0 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.736 *M*? *b*) Si se disuelven 14.00 g de $(NH_4)_2SO_4$ en agua suficiente para preparar 250 mL de una disolución, ¿cuál es la molaridad del $(NH_4)_2SO_4$ de la disolución? *c*) ¿Cuántos mililitros de $CuSO_4$ 0.0455 *M* contienen 3.65 g de soluto?

4.69 *a*) ¿Cuál de las siguientes sustancias contiene la concentración más elevada de ion potasio? KCl 0.20 *M*, K_2CrO_4 0.15 *M* o K_3PO_4 0.080 *M*. *b*) ¿Cuál contendrá el mayor número de moles del ion potasio? 30.0 mL de K_2CrO_4 0.15 *M* o 25.0 mL de K_3PO_4 0.080 *M*.

4.70 En cada uno de los siguientes pares, indique cuál tiene la concentración más elevada de ion I^-. *a*) Una disolución de BaI_2 0.10 *M* o una de KI 0.25 *M*, *b*) 100 mL de una disolución de KI 0.10 *M* o 200 mL de una disolución de ZnI_2 0.040 *M*, *c*) una disolución de HI 3.2 *M* o una disolución preparada al disolver 145 g de NaI en agua para producir 150 mL de disolución.

4.71 Indique la concentración de cada ion o molécula presente en las siguientes disoluciones: *a*) $NaNO_3$ 0.25 *M*, *b*) $MgSO_4$ 1.3×10^{-2} *M*, *c*) $C_6H_{12}O_6$ 0.0150 *M*, *d*) una mezcla de 45.0 mL de NaCl 0.272 *M* y 65.0 mL de $(NH_4)_2CO_3$ 0.0247 *M*. Suponga que los volúmenes son aditivos.

4.72 Indique la concentración de cada ion presente en la disolución formada al mezclar *a*) 42.0 mL de NaOH 0.170 *M* y 37.6 mL de NaOH 0.400 *M*, *b*) 44.0 mL de Na_2SO_4 0.100 *M* y 25.0 mL de KCl 0.150 *M*, *c*) 3.60 g de KCl en 75.0 mL de disolución de $CaCl_2$ 0.250 *M*. Suponga que los volúmenes son aditivos.

4.73 *a*) Tiene una disolución madre de NH_3 14.8 *M*. ¿Cuántos mililitros de esta disolución debe diluir para preparar 1000.0 mL de NH_3 0.250 *M*? *b*) Si toma una porción de 10.0 mL de la disolución madre y la diluye hasta un volumen total de 0.500 L, ¿cuál sería la concentración de la disolución final?

4.74 *a*) ¿Cuántos mililitros de una disolución madre de HNO_3 6.0 *M* tendría que utilizar para preparar 110 mL de HNO_3 0.500 *M*? *b*) Si diluye 10.0 mL de la disolución madre hasta un volumen final de 0.250 L, ¿qué concentración tendrá la disolución diluida?

4.75 *a*) Partiendo de sacarosa sólida, $C_{12}H_{22}O_{11}$, describa cómo prepararía 250 mL de una disolución de sacarosa 0.250 *M*. *b*) Describa cómo prepararía 350.0 mL de $C_{12}H_{22}O_{11}$ 0.100 *M*, a partir de 3.00 L de $C_{12}H_{22}O_{11}$ 1.50 *M*.

4.76 *a*) Cómo prepararía 175.0 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.150 *M* a partir del soluto puro $AgNO_3$? *b*) En un experimento se le pide que utilice 100 mL de una disolución de HNO_3 0.50 *M*. Todo lo que tiene disponible es un frasco de HNO_3 3.6 *M*. ¿Cómo prepararía la disolución deseada?

4.77 El ácido acético puro, conocido como ácido acético glacial, es un líquido con una densidad de 1.049 g/mL a 25 °C. Calcule la molaridad del ácido acético en una disolución que se preparó disolviendo 20.00 mL de ácido acético glacial a 25 °C en agua suficiente para obtener 250.0 mL de disolución.

4.78 El glicerol, $C_3H_8O_3$, es una sustancia ampliamente utilizada en la fabricación de cosméticos, alimentos, anticongelantes y plásticos. El glicerol es un líquido soluble en agua con una densidad de 1.2656 g/mL a 15 °C. Calcule la molaridad del glicerol en una disolución que se preparó disolviendo 50.000 mL de glicerol a 15 °C en agua suficiente para obtener 250.00 mL de disolución.

ESTEQUIOMETRÍA DE REACCIONES EN DISOLUCIÓN Y ANÁLISIS QUÍMICO (sección 4.6)

4.79 ¿Qué masa de KCl se necesita para precipitar los iones plata a partir de 15.0 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.200 *M*?

4.80 ¿Qué masa de NaOH se necesita para precipitar los iones Cd^{2+} a partir de 35.0 mL de una disolución de $Cd(NO_3)_2$ 0.500 *M*?

4.81 *a*) ¿Que volumen de disolución de $HClO_4$ 0.115 *M* se requiere para neutralizar 50.00 mL de NaOH 0.0875 *M*? *b*) ¿Qué volumen de HCl 0.128 *M* se requiere para neutralizar 2.87 g de $Mg(OH)_2$? *c*) Si se requieren 25.8 mL de $AgNO_3$ para precipitar

todos los iones Cl^- en una muestra de 785 mg de KCl (que produce AgCl), ¿cuál es la molaridad del $AgNO_3$ en la disolución? ***d***) Si se requieren 45.3 mL de una disolución de HCl 0.108 *M* para neutralizar una disolución de KOH, ¿cuántos gramos de KOH deben estar presentes en la disolución?

4.82 ***a***) ¿Cuántos mililitros de HCl 0.120 *M* se necesitan para neutralizar completamente 50.0 mL de una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.101 *M*? ***b***) ¿Cuántos mililitros de H_2SO_4 0.125 *M* son necesarios para neutralizar 0.200 g de NaOH? ***c***) Si se requieren 55.8 mL de una disolución de $BaCl_2$ para precipitar todo el ion sulfato en una muestra de 752 mg de Na_2SO_4, ¿cuál es la molaridad de $BaCl_2$ en la disolución? ***d***) Si se necesitan 42.7 mL de una disolución de HCl 0.208 *M* para neutralizar una disolución de $Ca(OH)_2$, ¿cuántos gramos de $Ca(OH)_2$ deben estar en la disolución?

4.83 Cierta cantidad de ácido sulfúrico se derrama sobre una mesa de laboratorio. Usted puede neutralizar el ácido espolvoreando un poco de bicarbonato de sodio sobre él, y entonces absorber con un trapo la disolución resultante. El bicarbonato de sodio reacciona con el ácido sulfúrico de la siguiente manera:

$$2\,NaHCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + 2\,H_2O(l) + 2\,CO_2(g)$$

El bicarbonato de sodio se agrega hasta que cesa la efervescencia causada por la formación de $CO_2(g)$. Si se derramaron 27 mL de H_2SO_4 6.0 *M*, ¿cuál es la masa mínima de $NaHCO_3$ que debe agregarse a la disolución derramada para neutralizar el ácido?

4.84 El olor distintivo del vinagre se debe al ácido acético, CH_3COOH, el cual reacciona con hidróxido de sodio de acuerdo con la ecuación:

$$CH_3COOH(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow H_2O(l) + NaC_2H_3O_2(aq)$$

Si 3.45 mL de vinagre necesitan 42.5 mL de NaOH 0.115 *M* para alcanzar el punto de equivalencia en una titulación, ¿cuántos gramos de ácido acético hay en una muestra de 900 mL de dicho vinagre?

4.85 Una muestra de 4.36 g de un hidróxido metálico alcalino desconocido se disuelve en 100.0 mL de agua, y se añade un indicador ácido-base adecuado (de acuerdo con la reacción de titulación). La disolución resultante se titula con una disolución de HCl(*ac*) 2.50 *M*. El indicador cambia de color señalando que el punto de equivalencia se ha alcanzado al agregar 17.0 mL de la disolución de ácido clorhídrico. ***a***) ¿Cuál es la masa molar del hidróxido metálico? ***b***) ¿Cuál es la identidad del catión metálico alcalino: Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ o Cs^+?

4.86 Una muestra de 8.65 g de un hidróxido metálico del grupo 2A desconocido se disuelve en 85.0 mL de agua, y se agrega un indicador ácido-base adecuado (de acuerdo con la reacción de titulación). La disolución resultante se titula con una disolución de HCl(*ac*) 2.50 *M*. El indicador cambia de color indicando que el punto de equivalencia se alcanza al agregar 56.9 mL de disolución de ácido clorhídrico. ***a***) ¿Cuál es la masa molar del hidróxido metálico? ***b***) ¿Cuál es la identidad del catión metálico: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}?

4.87 Una disolución de 100.0 mL de KOH 0.200 *M* se mezcla con 200.0 mL de una disolución de $NiSO_4$ 0.150 *M*. ***a***) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que ocurre. ***b***) ¿Cuál es el precipitado que se forma? ***c***) ¿Cuál es el reactivo limitante? ***d***) ¿Cuántos gramos, como máximo, deberían formarse de este precipitado? ***e***) ¿Cuál es la concentración de cada ion que permanecería entonces en la disolución?

4.88 Una disolución se prepara mezclando 15.0 g de $Sr(OH)_2$ y 55.0 mL de HNO_3 0.200 *M*. ***a***) Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre entre los solutos. ***b***) Calcule la concentración de cada ion que permanece en la disolución. ***c***) La disolución resultante, ¿es ácida o básica?

4.89 Una muestra de 0.5895 g de hidróxido de magnesio impuro se disuelve en 100.0 mL de una disolución de HCl 0.2050 *M*. Entonces el ácido en exceso necesita 19.85 mL de NaOH 0.1020 *M* para neutralizarse. Calcule el porcentaje en masa de hidróxido de magnesio de la muestra, suponiendo que es la única sustancia que reacciona con la disolución de HCl.

4.90 Una muestra de 1.248 g de piedra caliza se pulveriza y luego se trata con 30.00 mL de una disolución de HCl 1.035 *M*. El ácido en exceso requiere 11.56 mL de NaOH 1.010 *M* para llegar a la neutralización. Calcule el porcentaje en masa del carbonato de calcio en la piedra, suponiendo que esta es la única sustancia que reacciona con la disolución de HCl.

EJERCICIOS ADICIONALES

4.91 El oro es uno de los pocos metales que puede obtenerse mediante cribado, ya que se utiliza una simple criba para separar el oro de otros depósitos encontrados en el lecho de los arroyos o cerca de ellos. ¿Cuáles son las dos propiedades del oro que hacen posible encontrarlo en la naturaleza en su forma elemental, a diferencia de otros metales como el cobre, la plata, el plomo y el aluminio, y separarlo mediante el cribado?

4.92 La siguiente fotografía muestra la reacción entre una disolución de $Cd(NO_3)_2$ y otra de Na_2S. ¿Cuál es la identidad del precipitado? ¿Cuáles son los iones que permanecen en la disolución? Escriba la ecuación iónica neta para la reacción.



4.93 Suponga que tiene una disolución que podría contener uno o todos los siguientes cationes: Ni^{2+}, Ag^{+}, Sr^{2+} y Mn^{2+}. La adición de una disolución de HCl provoca la formación de un precipitado. Después de filtrar el precipitado, se agrega una disolución de H_2SO_4 a la disolución resultante y se forma otro precipitado. Este se filtra, y se agrega una disolución de NaOH a la disolución resultante. No se observa precipitación alguna. ¿Cuáles iones están presentes en cada uno de los precipitados? ¿Cuál de los cuatro iones listados arriba debe estar ausente de la disolución original?

4.94 Suponga que decide investigar algunas de las reglas de solubilidad para dos iones que no están listados en la tabla 4.1: el ion cromato (CrO_4^{2-}) y el ion oxalato ($C_2O_4^{2-}$). Para esto, cuenta con disoluciones (A, B, C, D) 0.01 *M* de cuatro sales solubles en agua:

Disolución	Soluto	Color de la disolución
A	Na_2CrO_4	Amarillo
B	$(NH_4)_2C_2O_4$	Incolora
C	$AgNO_3$	Incolora
D	$CaCl_2$	Incolora

Al mezclar estas disoluciones, se hacen las siguientes observaciones:

Número de experimento	Disoluciones mezcladas	Resultado
1	A + B	No hay precipitado, disolución amarilla
2	A + C	Forma un precipitado rojo
3	A + D	Forma un precipitado amarillo
4	B + C	Forma un precipitado blanco
5	B + D	Forma un precipitado blanco
6	C + D	Forma un precipitado blanco

***a*)** Escriba una ecuación iónica neta para la reacción que ocurre en cada uno de los experimentos. ***b*)** Identifique el precipitado que se forma, si lo hay, en cada uno de los experimentos.

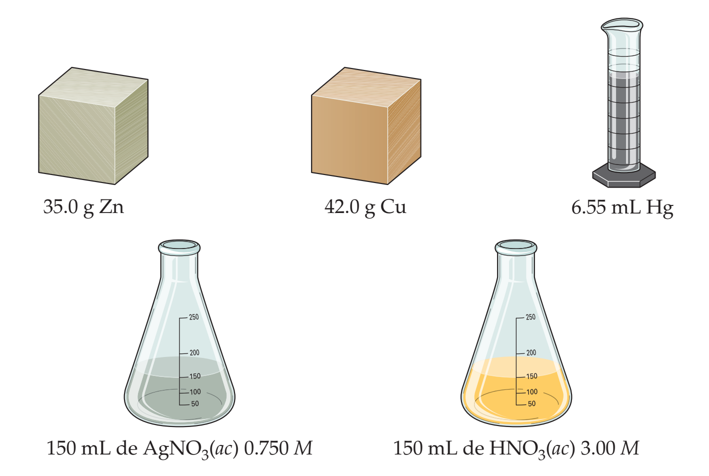
4.95 Con frecuencia los antiácidos se utilizan para aliviar el dolor y ayudar en el tratamiento de las úlceras estomacales. Escriba las ecuaciones iónicas netas balanceadas para las reacciones entre el $HCl(ac)$ presente en el estómago y cada una de las siguientes sustancias empleadas en diversos antiácidos: ***a*)** $Al(OH)_3(s)$, ***b*)** $Mg(OH)_2(s)$, ***c*)** $MgCO_3(s)$, ***d*)** $NaAl(CO_3)(OH)_2(s)$, ***e*)** $CaCO_3(s)$.

[4.96] La producción comercial de ácido nítrico implica las siguientes reacciones químicas:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$
$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(ac) + NO(g)$$

***a*)** ¿Cuáles de estas son reacciones rédox? ***b*)** En cada reacción rédox identifique el elemento que se oxida y el que se reduce.

4.97 Considere los siguientes reactivos: zinc, cobre, mercurio (densidad de 13.6 g/mL), disolución acuosa de nitrato de plata y disolución acuosa de ácido nítrico. ***a*)** Si se cuenta con un matraz Erlenmeyer de 500 mL y un globo, ¿pueden combinarse dos o más de los mencionados reactivos para provocar una reacción química que infle el globo? Escriba una ecuación química balanceada para representar este proceso. ¿Cuál es la identidad de la sustancia que infla el globo? ***b*)** ¿Cómo se calcularía el rendimiento teórico de la sustancia que infla el globo? ***c*)** ¿Se pueden combinar dos o más de los anteriores reactivos provocar una reacción química que produzca plata metálica? Escriba una ecuación química balanceada que represente este proceso. ¿Qué iones se quedan en la disolución? ***d*)** ¿Cómo se calcularía el rendimiento teórico de la plata?



[4.98] El lantano metálico forma cationes con carga 3+. Considere las siguientes observaciones con respecto a la química del lantano. Cuando el lantano metálico se expone al aire, se forma un sólido blanco (compuesto A) que contiene lantano y algún otro elemento. Cuando el lantano metálico se agrega al agua, se pueden observar burbujas de gas y se forma un sólido blanco diferente (compuesto B). Tanto A como B se disuelven en ácido clorhídrico para formar una disolución transparente. Cuando cualquiera de estas sustancias se evapora, queda un sólido blanco soluble (compuesto C). Si el compuesto C se disuelve en agua y se le agrega ácido sulfúrico, se forma un precipitado blanco (compuesto D). ***a*)** Proponga identidades para las sustancias A, B, C y D. ***b*)** Escriba las ecuaciones iónicas netas para todas las reacciones descritas. ***c*)** Con base en las observaciones anteriores, ¿qué puede decir con respecto a la posición del lantano en la serie de actividad rédox de los metales (tabla 4.5)?

4.99 Se mezclan una muestra de 35.0 mL de KBr 1.00 *M* y una muestra de 60.0 mL de KBr 0.600 *M*. Luego, la disolución se calienta para evaporar agua hasta que el volumen total sea de 50.0 mL. ¿Cuál es la molaridad del KBr en la disolución final?

4.100 Mediante el uso de modernas técnicas analíticas, es posible detectar los iones sodio en concentraciones tan bajas como 50 pg/mL. ¿Cuál es el límite de detección expresado en ***a*)** molaridad de Na^{+}, ***b*)** iones Na^{+} por centímetro cúbico?

4.101 El agua dura contiene iones Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{2+}, los cuales interfieren con la acción del jabón y dejan una capa insoluble en los recipientes y tuberías cuando se calientan. Los ablandadores de agua reemplazan estos iones con Na^+. ***a***) Si 1500 L de agua dura contienen Ca^{2+} 0.020 *M* y Mg^{2+} 0.0040 *M*, ¿cuántos moles de Na^+ se requieren para reemplazar estos iones? ***b***) Si se agrega el sodio al ablandador de agua en forma de NaCl, ¿cuántos gramos de cloruro de sodio se necesitan?

4.102 El ácido tartárico, $H_2C_4H_4O_6$, tiene dos hidrógenos ácidos. Con frecuencia, el ácido está presente en vinos y se precipita de la disolución durante el proceso de añejamiento del vino. Una disolución que contiene una concentración desconocida del ácido se titula con NaOH. Se requieren 24.65 mL de una disolución de NaOH 0.2500 *M* para titular ambos protones ácidos en una muestra de 50.00 mL de la disolución de ácido tartárico. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de neutralización, y calcule la molaridad de la disolución del ácido tartárico.

4.103 ***a***) Una disolución de hidróxido de estroncio se prepara disolviendo 10.45 g de $Sr(OH)_2$ en agua y así formar 50.00 mL de disolución. ¿Cuál es la molaridad del $Sr(OH)_2$ en esta disolución? ***b***) Después, la disolución de hidróxido de estroncio preparada en el inciso *a*) se emplea para titular una disolución de ácido nítrico de concentración desconocida. Escriba una ecuación química balanceada para representar la reacción entre las disoluciones de hidróxido de estroncio y de ácido nítrico. ***c***) Si se necesitaron 23.9 mL de la disolución de hidróxido de estroncio para neutralizar una alícuota (parte proporcional de la disolución original) de 31.5 mL de la disolución de ácido nítrico, ¿cuál es la concentración (molaridad) del ácido?

[4.104] Una muestra sólida de $Zn(OH)_2$ se agrega a 0.350 L de HBr 0.500 *M* acuoso. La disolución que permanece aún es ácida. Después se titula con una disolución de NaOH 0.500 *M*, y se requieren 88.5 mL de la disolución de NaOH para alcanzar el punto de equivalencia. ¿Qué masa de $Zn(OH)_2$ se agregó a la disolución de HBr?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

4.105 Suponga que tiene 5.00 g de magnesio metálico en polvo, 1.00 L de una disolución de nitrato de potasio 2.00 *M*, y 1.00 L de una disolución de nitrato de plata 2.00 *M*. ***a***) ¿Cuál de estas disoluciones reaccionará con el magnesio en polvo? ***b***) ¿Cuál es la ecuación iónica neta que describe a esta reacción? ***c***) ¿Qué volumen de la disolución se requiere para reaccionar completamente con el magnesio? ***d***) ¿Cuál es la molaridad de los iones Mg^{2+} en la disolución resultante?

4.106 ***a***) En una titulación, se requieren 15.0 mL de hidróxido de sodio 0.1008 *M* para neutralizar una muestra de 0.2053 g de un ácido orgánico. ¿Cuál es la masa molar del ácido si es monoprótico? ***b***) Un análisis elemental del ácido indica que está formado por 5.89% de H, 70.6% de C y 23.5% de O en masa. ¿Cuál es su fórmula molecular?

4.107 Una muestra de 3.455 g de una mezcla se analizó para determinar el ion bario, agregando un pequeño exceso de ácido sulfúrico a una disolución acuosa de la muestra. La reacción resultante produjo un precipitado de sulfato de bario, el cual fue colectado por filtración, lavado, secado y pesado. Si se obtuvieron 0.2815 g de sulfato de bario, ¿cuál fue el porcentaje en masa de bario en la muestra?

4.108 Un camión tanque que transportaba 5.0×10^3 kg de disolución de ácido sulfúrico concentrado se vuelca y derrama la carga. Si el ácido sulfúrico es H_2SO_4 al 95.0% en masa y tiene una densidad de 1.84 g/mL, ¿cuántos kilogramos de carbonato de sodio se deben agregar para neutralizar el ácido?

4.109 Una muestra de 5.53 g de $Mg(OH)_2$ se agrega a 25.0 mL de HNO_3 0.200 *M*. ***a***) Escriba la ecuación química para la reacción que ocurre. ***b***) ¿Cuál es el reactivo limitante en la reacción? ***c***) ¿Cuántos moles de $Mg(OH)_2$, HNO_3 y $Mg(NO_3)_2$ están presentes después de que termina la reacción?

4.110 Una muestra de 1.50 g de nitrato de plomo(II) se mezcla con 125 mL de una disolución de sulfato de sodio 0.100 *M*. ***a***) Escriba la ecuación química para la reacción que ocurre. ***b***) ¿Cuál es el reactivo limitante en la reacción? ***c***) ¿Cuáles son las concentraciones de todos los iones que permanecen en la disolución después de completar la reacción?

[4.111] La concentración promedio del ion bromuro en agua de mar es de 65 mg de ion bromuro por kg de agua de mar. ¿Cuál es la molaridad del ion bromuro si la densidad del agua de mar es de 1.025 g/mL?

[4.112] El porcentaje en masa del ion cloruro en una muestra de 25.00 mL de agua de mar se determinó titulando la muestra con nitrato de plata, con la consecuente precipitación de cloruro de plata. Se requirieron 42.58 mL de la disolución de nitrato de plata 0.2997 *M* para alcanzar el punto de equivalencia en la titulación. ¿Cuál es el porcentaje en masa del ion cloruro en el agua de mar, si su densidad es de 1.025 g/mL?

4.113 El arsénico en una muestra de 1.22 g de un plaguicida se convirtió en AsO_4^{3-} mediante un tratamiento químico específico. Luego se tituló con Ag^+ para formar Ag_3AsO_4 como precipitado. ***a***) ¿Cuál es el estado de oxidación del As en AsO_4^{3-}? ***b***) Escriba el nombre de Ag_3AsO_4 por analogía con el compuesto correspondiente que contiene fósforo en lugar de arsénico. ***c***) Si se necesitaron 25.0 mL de Ag^+ 0.102 *M* para lograr el punto de equivalencia en esta titulación, ¿cuál es el porcentaje en masa del arsénico en el plaguicida?

[4.114] El estándar más reciente en Estados Unidos para los iones arseniato en el agua potable, ordenado por la Safe Drinking Water Act, a partir de enero de 2006, requiere que todos los suministros de agua públicos contengan no más de 10 partes por billón (ppb) de arsénico. (*Nota:* En el campo de los análisis químicos se utiliza la nomenclatura del sistema numérico estadounidense, por lo que aquí se hace uso de la misma; así, en este caso, 1 billón $= 1 \times 10^9$). Si el arsénico está presente como ion arseniato, AsO_4^{3-}, ¿cuál es la masa del arseniato de sodio que estaría presente en una muestra de 1.00 L de agua potable que cumple justo con el estándar? Partes por billón se define como:

$$\text{ppb} = \frac{\text{g soluto}}{\text{g disolución}} \times 10^9.$$

[4.115] Las reglamentaciones federales en Estados Unidos establecieron un límite superior de 50 partes por millón (ppm) de NH_3 en el aire de un entorno de trabajo [esto es, 50 moléculas de $NH_3(g)$ por cada millón de moléculas en el aire]. Se extrajo el aire de una planta de manufactura y se le hizo pasar por una disolución que contenía 1.00×10^2 mL de HCl 0.0105 *M*. El NH_3 reacciona con el HCl como sigue:

$$NH_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NH_4Cl(ac)$$

Después de pasar aire a través de la disolución de ácido durante 10.0 min a razón de 10.0 L/min, el ácido se tituló. El ácido restante requirió 13.1 mL de NaOH 0.0588 *M* para alcanzar el punto de equivalencia. ***a***) ¿Cuántos gramos de NH_3 se introdujeron en la disolución ácida? ***b***) ¿Cuántas partes por millón de NH_3 había en el aire? (La densidad del aire es de 1.20 g/L y la masa molar promedio es de 29.0 g/mol en las condiciones del experimento). ***c***) ¿Cumple el fabricante con la reglamentación?

A CONTINUACIÓN...

5.1 LA NATURALEZA DE LA ENERGÍA

Describiremos la naturaleza de la *energía* y las formas que adopta, haciendo especial énfasis en la *energía cinética* y la *energía potencial*. Analizaremos las unidades empleadas para medir la energía, y el hecho de que esta puede utilizarse para realizar un *trabajo* o transferir *calor*. Para estudiar los cambios de energía, el enfoque se centra en una parte específica del Universo, a la que llamamos sistema. Todo lo demás constituye el *entorno*.

5.2 PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Exploraremos la *primera ley de la termodinámica*: la energía no se crea ni se destruye, sino que se transforma o se transfiere entre sistemas y entornos. La energía que posee un sistema se conoce como *energía interna*, la cual es una *función de estado*, una cantidad cuyo valor depende solo del estado o de la condición actual del sistema, y no de cómo este último llegó a dicho estado.

5.3 ENTALPÍA

Estudiaremos una función de estado llamada *entalpía*, que es útil porque el cambio en la entalpía mide la cantidad de energía calorífica ganada o perdida por un sistema durante un proceso que ocurre en condiciones de presión constante.



BIOENERGÍA. Los azúcares presentes en la caña de azúcar, producidos a partir de CO_2, H_2O y la luz solar a través de la fotosíntesis, pueden transformarse en etanol, un combustible que se emplea como una alternativa a la gasolina. En ciertos climas, como el de Brasil, los cultivos de caña de azúcar se reponen rápidamente, de manera que el etanol obtenido a partir de la caña de azúcar es una fuente *sustentable* de combustible.

5.4 ENTALPÍAS DE REACCIÓN
Veremos que el cambio de entalpía asociado con una reacción química está dado por las entalpías de los productos menos las entalpías de los reactivos. Esta cantidad es directamente proporcional a la magnitud del reactivo consumido en el proceso.

5.5 CALORIMETRÍA
Analizaremos la *calorimetría*, que es una técnica experimental empleada para medir los cambios de calor en los procesos químicos.

5.6 LEY DE HESS
Observaremos que el cambio de entalpía de una reacción puede calcularse considerando los cambios de entalpía adecuados de otras reacciones relacionadas. Para ello, aplicaremos la *ley de Hess*.

5.7 ENTALPÍAS DE FORMACIÓN
Aprenderemos cómo establecer valores estándar para los cambios de entalpía en las reacciones químicas, y cómo utilizarlos para calcular los cambios de entalpía de las reacciones.

5.8 ALIMENTOS Y COMBUSTIBLES
Por último, se examinarán los alimentos y combustibles como fuentes de energía, además de algunas cuestiones sociales y de salud relacionadas.

TERMOQUÍMICA

ES MUY PROBABLE QUE RECIENTEMENTE HAYA ESCUCHADO LA palabra *energía* en alguno de sus cursos, en las noticias, en alguna conversación, o quizás en todas esas circunstancias. Nuestra sociedad moderna depende de la energía para su existencia. Los asuntos relacionados con la energía —sus fuentes, producción, distribución y consumo— están presentes en nuestros análisis científicos, políticos, económicos y ambientales. La producción de energía es un factor importante en el crecimiento de las economías en los países, especialmente en naciones de rápido desarrollo como China, India y Brasil. La fotografía de inicio del capítulo ilustra los esfuerzos en Brasil para utilizar sus cultivos de caña de azúcar, abundantes y de rápido crecimiento, como una fuente de etanol. Gran parte de la economía brasileña depende del uso de etanol, como una opción frente a los combustibles obtenidos del petróleo, para fines industriales y de transportación.

Con la excepción de la energía solar, la mayor parte de la energía utilizada en nuestra vida diaria proviene de las reacciones químicas. La combustión de gasolina, la producción de electricidad por medio del carbón, los sistemas domésticos de calentamiento mediante gas natural y el uso de baterías eléctricas para alimentar dispositivos electrónicos son ejemplos de cómo se emplea la química para producir energía. Además, las reacciones químicas aportan la energía que requieren los sistemas vivos. Las plantas, como la caña de azúcar que aparece en la fotografía de inicio del capítulo, utilizan la energía solar para realizar la fotosíntesis, lo que les permite crecer. A la vez, las plantas suministran el alimento de donde los seres humanos obtienen la energía necesaria para moverse, mantener la

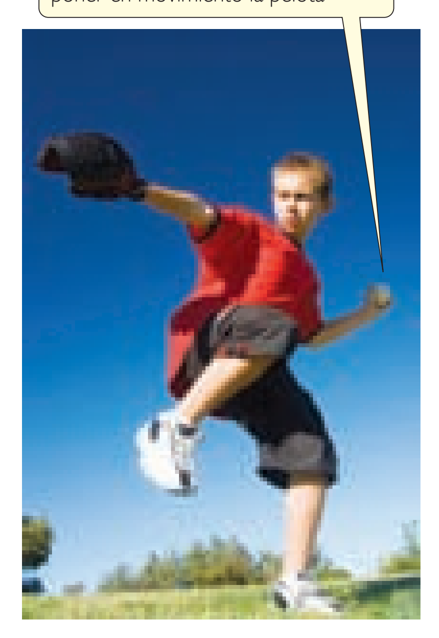
temperatura corporal y realizar todas las otras funciones biológicas. Pero, ¿qué es exactamente la energía, y qué principios están implicados en su producción, consumo y en la transformación de un tipo de energía en otro?

En este capítulo comenzamos a explorar la energía y sus cambios. En parte, la motivación proviene no solo del impacto energético en muchos aspectos de nuestra vida diaria, sino también del reconocimiento de que, si se quiere entender de manera adecuada la química, es necesario comprender los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas.

El estudio de la energía y sus transformaciones se conoce como **termodinámica** (del griego *thérme-*, que significa calor, y *dy'namis*, dinámico, fuerza que produce movimiento). Esta área de estudio tuvo sus inicios durante la Revolución Industrial, lo que permitió establecer las relaciones entre calor, trabajo y combustible en las máquinas de vapor. En este capítulo se examinarán las relaciones entre las reacciones químicas y los cambios de energía que implican calor. Esta parte de la termodinámica se conoce como **termoquímica**. En el capítulo 19 se analizarán otros aspectos de la termodinámica.

IMAGINE

¿Por qué al lanzador le es posible enviar una pelota de béisbol con mayor velocidad que una bola para jugar a los bolos?



a)



b)

▲ **FIGURA 5.1 Trabajo y calor, dos formas de energía.** *a*) El *trabajo* es la energía utilizada para mover un objeto. *b*) El *calor* es la energía empleada para aumentar la temperatura de un objeto.

5.1 LA NATURALEZA DE LA ENERGÍA

El concepto de materia siempre ha sido de fácil comprensión porque la materia se puede ver y tocar. En cambio, aunque la idea de energía nos resulta familiar, es un tanto difícil manejar el concepto de forma precisa. La **energía** comúnmente se define como *la capacidad para realizar un trabajo o para transferir calor*. Esta definición requiere entender los conceptos de trabajo y calor. El **trabajo** es *la energía utilizada para mover un objeto contra una fuerza*, y el **calor** es *la energía empleada para incrementar la temperatura de un objeto* (◀ **FIGURA 5.1**). Comencemos nuestro estudio de la termoquímica examinando las formas en que la materia puede poseer energía, y cómo esa energía puede transferirse de un trozo de materia a otro.

Energía cinética y energía potencial

Los objetos, ya sean pelotas de béisbol o moléculas, pueden tener **energía cinética**, la energía de *movimiento*. La magnitud de la energía cinética, E_k, de un objeto depende de su masa, m, y su velocidad, v:

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 \qquad [5.1]$$

Vemos que la energía cinética de un objeto se incrementa cuando aumenta su velocidad. Por ejemplo, un automóvil que se desplaza a 90 kilómetros por hora (km/h) tiene mayor energía cinética que cuando lo hace a 40 km/h. Para una velocidad determinada, la energía cinética crece cuando la masa aumenta. Así, una camioneta grande que viaja a 90 km/h tiene mayor energía cinética que un auto compacto que se desplaza a la misma velocidad, debido a que la camioneta tiene mayor masa que el auto. En química, existe interés en la energía cinética de los átomos y las moléculas. Esas partículas, a pesar de que son muy pequeñas para observarlas, tienen masa y están en movimiento, por lo que poseen energía cinética.

Los demás tipos de energía —por ejemplo, la energía almacenada en un resorte comprimido, en un peso mantenido en alto o en un enlace químico— son energía potencial. Un objeto tiene **energía potencial** en virtud de su posición con respecto a otros objetos. La energía potencial es, en esencia, la energía "almacenada" proveniente de las atracciones y repulsiones que un objeto experimenta en relación con otros objetos.

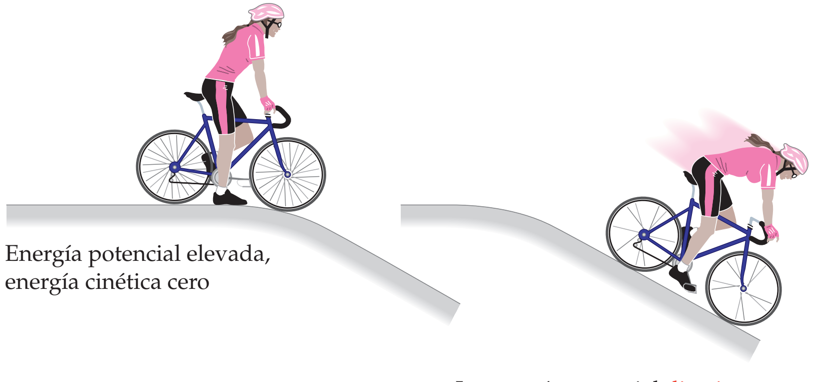
Son comunes las situaciones en las que la energía potencial se convierte en energía cinética. Por ejemplo, piense en una ciclista situada en la cima de una colina (▶ **FIGURA 5.2**). Debido a la fuerza de atracción gravitatoria, la energía potencial de la ciclista y de su bicicleta es mayor en la cima de la colina que en la parte baja. En consecuencia, la bicicleta se desplaza fácilmente al descender por la colina y su rapidez es creciente. En tanto esto sucede, la energía potencial inicialmente almacenada en la bicicleta se convierte en energía cinética. La energía potencial disminuye conforme la bicicleta desciende por la colina, pero su energía cinética se incrementa al aumentar la rapidez (ecuación 5.1).

Más adelante se verá que esta conversión de energía, en la que una forma disminuye mientras la otra se incrementa, es la primera piedra angular de la termodinámica.

Las fuerzas gravitatorias desempeñan un papel insignificante en las formas en que los átomos y las moléculas interactúan entre sí. Las fuerzas que surgen de las cargas eléctricas son más importantes cuando se trata con átomos y moléculas. Una de las formas más importantes de energía potencial en química es la *energía potencial electrostática*, E_{el}, la cual surge

IMAGINE

Suponga que la ciclista avanza por inercia (sin pedalear) a velocidad constante por una carretera plana y comienza a subir una colina. Si no comienza a pedalear, ¿qué sucede con la velocidad? ¿Por qué?



◀ **FIGURA 5.2 Energía potencial y energía cinética.** La energía potencial, inicialmente almacenada en la bicicleta en reposo en lo alto de la colina, se convierte en energía cinética conforme la bicicleta desciende por la colina y pierde energía potencial.

de las interacciones entre partículas con carga eléctrica. Esta energía es proporcional a las cargas eléctricas de los dos objetos que interactúan, Q_1 y Q_2, y es inversamente proporcional a la distancia, d, que los separa:

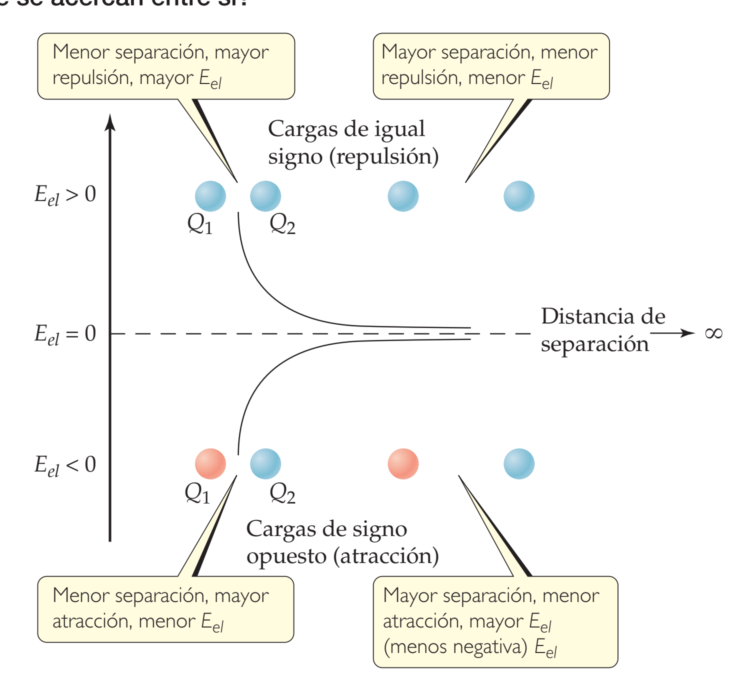
$$E_{el} = \frac{\kappa Q_1 Q_2}{d} \qquad [5.2]$$

Aquí, κ es, simplemente, una constante de proporcionalidad, 8.99×10^9 J-m/C^2. [C es el coulomb, una unidad de carga eléctrica (Sección 2.2), y J es el joule, una unidad de energía que se explicará más adelante]. A nivel molecular, las cargas eléctricas Q_1 y Q_2 son, por lo general, del orden de magnitud de la carga del electrón (1.60×10^{-19} C).

La ecuación 5.2 indica que la energía potencial electrostática tiende a cero cuando d tiende a infinito; en otras palabras, el cero de la energía potencial electrostática se define como la separación infinita de las partículas cargadas. La ▼ **FIGURA 5.3** muestra cómo se

IMAGINE

Inicialmente dos partículas cargadas, una positiva y otra negativa, están separadas una cierta distancia. ¿Qué ocurre con su energía potencial electrostática conforme se acercan entre sí?



◀ **FIGURA 5.3 Energía potencial electrostática.** Para distancias finitas de separación entre dos partículas cargadas, E_{el} es positiva para cargas de igual signo, y es negativa para cargas de signo opuesto. Conforme las partículas se separan entre sí, su energía potencial electrostática tiende a cero.

comporta E_{el} para cargas con igual y diferente signo. Para distancias finitas de separación entre dos partículas cargadas, E_{el} es positiva para cargas de igual signo, y es negativa para cargas de signo opuesto. Conforme las partículas se separan entre sí, su energía potencial electrostática tiende a cero. Cuando Q_1 y Q_2 tienen el mismo signo (por ejemplo, si ambas son positivas), las dos partículas cargadas se repelen entre sí, y una fuerza repulsiva las separa. En este caso, E_{el} es positiva, y la energía potencial disminuye conforme las partículas se van separando. Cuando Q_1 y Q_2 tienen signos opuestos, las partículas se atraen entre sí, y una fuerza atractiva tiende a juntarlas. En este caso, E_{el} es negativa, y la energía potencial se incrementa (se vuelve menos negativa) si se separan las partículas.

Tales tendencias en la energía potencial electrostática son de uso frecuente en química, como se verá más adelante en este libro.

Uno de nuestros objetivos en química es relacionar los cambios de energía, que se observan en el mundo macroscópico, con la energía cinética o potencial de las sustancias a nivel molecular. Muchas sustancias —por ejemplo, los combustibles— liberan *energía química* cuando reaccionan, la cual proviene de la energía potencial almacenada en los arreglos de sus átomos. La energía que tiene una sustancia debida a su temperatura (su *energía térmica*) está asociada con la energía cinética de las moléculas en la sustancia.



PIÉNSELO UN POCO

Cuando la ciclista y la bicicleta en la figura 5.2 se detienen al pie de la colina, *a*) ¿la energía potencial es la misma que en lo alto de la colina? *b*) ¿La energía cinética es la misma que en la cima de la colina?

Unidades de energía

La unidad del SI para la energía es el **joule**, en honor del científico británico James Joule (1818-1889), quien investigó el trabajo y el calor: 1 J = 1 kg-m^2/s^2. La ecuación 5.1 indica que una masa de 2 kg que se mueve con una rapidez de 1 m/s tiene una energía cinética de 1 J:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(2\text{ kg})(1\text{ m/s})^2 = 1\text{ kg-m}^2/\text{s}^2 = 1\text{ J}$$

Puesto que un joule no es una cantidad grande de energía, con frecuencia se utilizarán *kilojoules* (kJ) al analizar las energías asociadas con las reacciones químicas.

Tradicionalmente, los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas se expresan en calorías, una unidad que no pertenece al SI, pero que aún se utiliza ampliamente en química, biología y bioquímica. Una **caloría** (cal) se definió originalmente como la cantidad de energía requerida para elevar la temperatura de 1 g de agua de 14.5 °C a 15.5 °C. Actualmente la caloría se define en términos del joule:

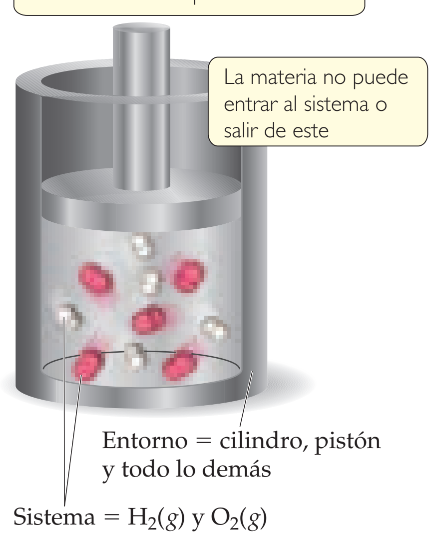
$$1\text{ cal} = 4.184\text{ J (exactamente)}$$

Una unidad de energía relacionada que se emplea en nutrición es la *Caloría* nutricional (observe que se utiliza una C mayúscula): 1 Cal = 1000 cal = 1 kcal.



IMAGINE

Si se tira del pistón hacia arriba para colocarlo a la mitad entre la posición mostrada y la parte superior del cilindro, ¿el sistema continúa siendo cerrado?



▲ **FIGURA 5.4 Un sistema cerrado.**

Sistema y entorno

Cuando se analizan los cambios de energía, es necesario enfocar nuestra atención sobre una parte limitada y bien definida del Universo, para así dar seguimiento a los cambios de energía que ocurren. La parte que elegimos para su estudio se conoce como **sistema**; todo lo demás constituye el **entorno**. Cuando se estudia el cambio de energía que acompaña a una reacción química en el laboratorio, los reactivos y los productos constituyen el sistema. El recipiente y todo lo demás se considera el entorno.

Los sistemas pueden ser abiertos, cerrados o aislados. Un sistema *abierto* es aquel donde la materia y la energía pueden intercambiarse con el entorno. Una olla, sin su tapa, con agua hirviendo sobre una estufa, como en la figura 5.1*b*), es un sistema abierto: el calor proveniente de la estufa entra al sistema, y el agua se libera en forma de vapor hacia el entorno.

Los sistemas que podemos estudiar más fácilmente en termoquímica son los denominados *sistemas cerrados*, es decir, aquellos que pueden intercambiar energía, pero no materia, con su entorno. Por ejemplo, considere una mezcla de gas hidrógeno, H_2, y gas oxígeno, O_2, en un cilindro acoplado con un pistón (◀ **FIGURA 5.4**). El sistema lo forman el hidrógeno y el oxígeno; el cilindro, el pistón y todo lo demás aparte de ellos (incluidos nosotros como

observadores) constituyen el entorno. Si los gases reaccionan para formar agua, se libera energía:

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g) + \text{energía}$$

Aunque, debido a esta reacción, se modifica la forma química de los átomos de hidrógeno y oxígeno en el sistema, el sistema no ha perdido ni ganado masa, lo que significa que no intercambió materia con su entorno. Sin embargo, puede intercambiar energía con su entorno en forma de *trabajo* y de *calor*.

Un sistema *aislado* es aquel en el que no hay intercambio de energía ni de materia con el entorno. Un termo aislado que contiene café caliente se asemeja a un sistema aislado. Sin embargo, sabemos que en algún momento el café se enfriará, así que el sistema no está perfectamente aislado.



PIÉNSELO UN POCO

Un ser humano, ¿es un sistema aislado, cerrado o abierto?

Transferencia de energía: Trabajo y calor

La figura 5.1 ilustra las dos formas en que se experimentan los cambios de energía en nuestra vida cotidiana: trabajo y calor. En la figura 5.1*a*) el trabajo se efectúa conforme la energía se transfiere del brazo del lanzador a la pelota, dirigiéndola hacia el bateador con gran rapidez. En la figura 5.1*b*) la energía se transfiere en forma de calor. El movimiento de un objeto contra una fuerza y el cambio de temperatura son los dos mecanismos generales en que la energía puede transferirse hacia un sistema o desde este.

Una **fuerza** es cualquier empuje o tirón ejercido sobre un objeto. El trabajo, w, se define como la energía transferida cuando una fuerza mueve a un objeto. La magnitud de este trabajo es igual al producto de la fuerza, F, y la distancia, d, que se mueve el objeto:

$$w = F \times d \qquad [5.3]$$

Por ejemplo, se realiza un trabajo al levantar un objeto en contra de la fuerza de gravedad. Si el objeto se define como el sistema, entonces nosotros, como parte del entorno, realizamos un trabajo sobre ese sistema, transfiriéndole energía.

La otra forma en que se transfiere la energía es como calor. El *calor* es la energía transferida de un objeto más caliente hacia uno más frío. Una reacción de combustión, como la que ilustra la figura 5.1*b*), en la que se quema el gas natural, libera la energía química almacenada en las moléculas del combustible. (Sección 3.2) Si las sustancias que participan en la reacción se definen como el sistema, y todo lo demás se considera el entorno, resulta que la energía liberada ocasiona que la temperatura del sistema aumente. La energía en la forma de calor se transfiere, entonces, del sistema más caliente hacia el entorno más frío.

EJERCICIO RESUELTO 5.1 **Descripción y cálculo de cambios de energía**

Un jugador de bolos levanta una bola de 5.4 kg (12 lb) desde el nivel del suelo hasta una altura de 1.6 m (5.2 ft), y después la lanza. ***a***) ¿Qué sucede con la energía potencial de la bola cuando es levantada del suelo? ***b***) ¿Qué cantidad de trabajo, en J, se utiliza para levantar la bola? ***c***) Después de que se lanza la bola, esta gana energía cinética. Si todo el trabajo realizado en el inciso *b*) se convierte en energía cinética al momento en que la bola toca el suelo, ¿cuál es la rapidez de la bola justo antes de tocar el suelo? (*Nota:* La fuerza debida a la gravedad es $F = m \times g$, donde m es la masa del objeto y g es la constante gravitacional; $g = 9.8\ m/s^2$).

SOLUCIÓN

Análisis Es necesario relacionar la energía potencial de la bola con su posición con respecto al suelo. Después se debe establecer la relación entre el trabajo y el cambio en la energía potencial de la bola. Por último, tenemos que vincular el cambio de energía potencial cuando la bola se lanza, con la energía cinética que alcanza.

Estrategia El trabajo realizado al levantar la bola se calcula mediante la ecuación 5.3: $w = F \times d$. La energía cinética de la bola justo antes de golpear el suelo es igual a su energía potencial inicial. Podemos calcular la energía cinética y la ecuación 5.1 para calcular la velocidad, v, al momento del impacto.

Solución

a) Debido a que la bola se levanta a cierta altura del suelo, su energía potencial se incrementa.

b) La bola tiene una masa de 5.4 kg y se levanta 1.6 m. Para calcular el trabajo realizado para levantar la bola, se utilizan la ecuación 5.3 y $F = m \times g$ para la fuerza debida a la gravedad:

$$w = F \times d = m \times g \times d = (5.4 \text{ kg})(9.8 \text{ m/s}^2)(1.6 \text{ m}) = 85 \text{ kg-m}^2/\text{s}^2 = 85 \text{ J}$$

Así, el jugador de bolos realizó un trabajo de 85 J para levantar la bola a una altura de 1.6 m.

c) Cuando la bola se lanza, su energía potencial se convierte en energía cinética. Se supone que en el instante anterior a que la bola toque el suelo, la energía cinética es igual al trabajo realizado en el inciso *b*), 85 J:

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 = 85 \text{ J} = 85 \text{ kg-m}^2/\text{s}^2$$

Ahora se puede despejar v:

$$v^2 = \left(\frac{2E_k}{m}\right) = \left(\frac{2(85 \text{ kg-m}^2/\text{s}^2)}{5.4 \text{ kg}}\right) = 31.5 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

$$v = \sqrt{31.5 \text{ m}^2/\text{s}^2} = 5.6 \text{ m/s}$$

Comprobación En *b*) debe realizarse trabajo para incrementar la energía potencial de la bola, lo cual coincide con nuestra experiencia. Las unidades son adecuadas en *b*) y *c*). El trabajo está en unidades de J y la rapidez en unidades de m/s. En *c*) se tiene un dígito adicional en el cálculo intermedio que implica a la raíz cuadrada, pero el valor final se expresa solo con dos cifras significativas, lo cual es adecuado.

Comentario Una rapidez de 1 m/s es aproximadamente 3.6 km/h, así que la bola lleva una rapidez mayor a 20 km/h justo antes de impactarse.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la energía cinética, en J, de ***a***) de un átomo de Ar que se mueve con una rapidez de 650 m/s?, ***b***) de un mol de átomos de Ar que se mueve con una rapidez de 650 m/s? (*Sugerencia:* Considere que 1 uma $= 1.66 \times 10^{-27}$ kg).

Respuestas: ***a***) 1.4×10^{-20} J, ***b***) 8.4×10^3 J

5.2 PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Se ha visto que la energía potencial de un sistema puede convertirse en energía cinética, y viceversa. También se ha observado que la energía puede transferirse entre un sistema y su entorno en las formas de trabajo y calor. Todas estas conversiones y transferencias ocurren de acuerdo con una de las observaciones más importantes de la ciencia: la energía no se crea ni se destruye. Cualquier energía perdida por un sistema debe ganarla su entorno, y viceversa. Esta importante observación de que la *energía se conserva* se conoce como la **primera ley de la termodinámica**. Para aplicar cuantitativamente esta ley, primero debe definirse la energía de un sistema de manera más precisa.

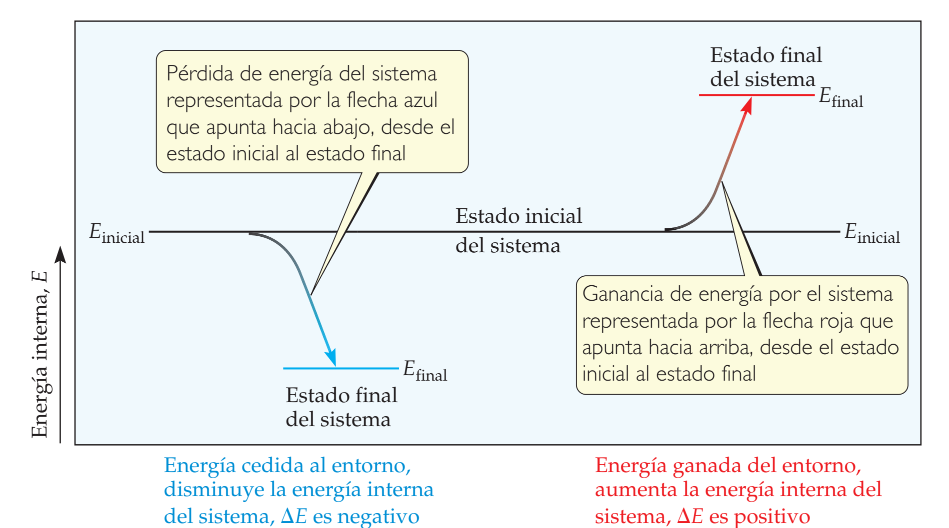
Energía interna

Se utilizará la primera ley de la termodinámica para analizar cambios de energía en sistemas químicos. Para ello, deben considerarse todas las fuentes de energía cinética y potencial en el sistema bajo estudio. La **energía interna**, E, de un sistema se define como la suma de *todas* las energías cinéticas y potenciales de los componentes del sistema. Por ejemplo, para el sistema de la figura 5.4, la energía interna no solo incluye los movimientos y las interacciones de las moléculas de H_2 y O_2, sino también los movimientos y las interacciones de los núcleos y electrones. Por lo general, se desconoce el valor numérico de la energía interna del sistema. En la termodinámica, el interés principal reside en el *cambio* en E que acompaña a un cambio en el sistema (y, como se verá, también interesan las modificaciones en otras cantidades).

Imagine que se estudia un sistema con una energía interna inicial E_{inicial}. El sistema experimenta un cambio, el cual podría implicar el trabajo que se realiza o el calor que se

IMAGINE

¿Cuál es el valor de ΔE si E_{final} es igual a $E_{inicial}$?



◀ **FIGURA 5.5 Cambios en la energía interna.**

transfiere. Después del cambio, la energía interna final del sistema es E_{final}. El *cambio* en la energía interna, denotado con ΔE (delta E),* se define como la diferencia entre E_{final} y $E_{inicial}$:

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial} \quad [5.4]$$

En general, no es posible determinar los valores reales de E_{final} y $E_{inicial}$ para cualquier sistema de interés práctico. No obstante, uno de los bellos aspectos de la primera ley de la termodinámica es que solo se necesita el valor de ΔE para aplicarla. Con frecuencia es posible determinar el valor de ΔE aun sin conocer los valores específicos de E_{final} y $E_{inicial}$.

Las cantidades termodinámicas como ΔE constan de tres partes: **1.** un número, **2.** una unidad, que en conjunto indican la magnitud del cambio y **3.** un signo que da la dirección. Un valor *positivo* de ΔE resulta cuando $E_{final} > E_{inicial}$, lo que indica que el sistema ganó energía de su entorno. Un valor *negativo* de ΔE resulta cuando $E_{final} < E_{inicial}$, lo cual indica que el sistema cedió energía a su entorno. Observe que se está tomando el punto de vista del sistema, y no el del entorno, para explicar los cambios de energía. Sin embargo, se debe recordar que cualquier incremento en la energía del sistema es acompañado por un decremento en la energía del entorno, y viceversa. Estas características de los cambios de energía se resumen en la ▲ **FIGURA 5.5**.

En una reacción química, el estado inicial del sistema se refiere a los reactivos, y el estado final a los productos. Por ejemplo, en la reacción

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

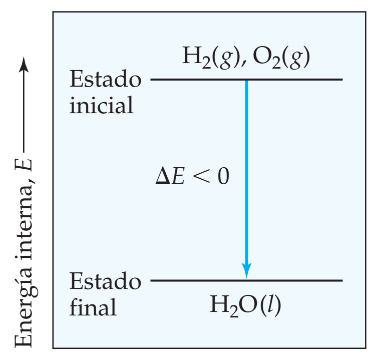
el estado inicial es el $2\,H_2(g) + O_2(g)$, y el estado final es el $2\,H_2O(l)$. Cuando el hidrógeno y el oxígeno forman agua a una cierta temperatura, el sistema cede energía hacia el entorno. Como el sistema pierde energía, la energía interna de los productos (estado final) es menor que la de los reactivos (estado inicial), y el ΔE del proceso es negativo. Así, el *diagrama de energía* de la ▶ **FIGURA 5.6** indica que la energía interna de la mezcla de H_2 y O_2 es mayor que la del H_2O que se produce en la reacción.

Relación entre ΔE, calor y trabajo

Como se vio en la sección 5.1, un sistema puede intercambiar energía con su entorno en dos formas generales: como calor o como trabajo. La energía interna de un sistema cambia en magnitud cuando se le agrega o se le extrae calor, o bien, cuando se realiza un trabajo sobre el sistema o cuando este lo realiza. Si se piensa en la energía interna como la cuenta bancaria de energía del sistema, se observa que los depósitos o los retiros pueden realizarse en incrementos de calor o en incrementos de trabajo. Los depósitos incrementan la energía

IMAGINE

La energía interna del Mg(*s*) y el $Cl_2(g)$ es mayor que la del $MgCl_2(s)$. Elabore un diagrama de energía que represente la reacción $MgCl_2(s) \longrightarrow Mg(s) + Cl_2(g)$.



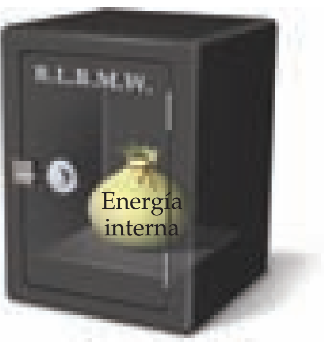
▲ **FIGURA 5.6 Diagrama de energía para la reacción $2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$.**

*El símbolo Δ se utiliza comúnmente para denotar un *cambio*. Por ejemplo, un cambio en la altura, *h*, se representa como Δh.

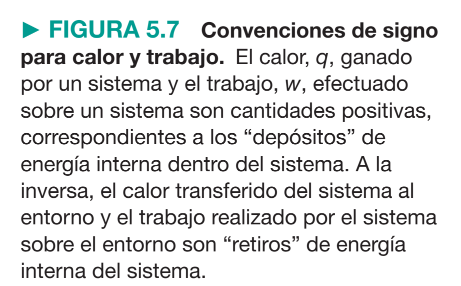


IMAGINE

Suponga que un sistema recibe un "depósito" de trabajo proveniente del entorno y que pierde un "retiro" de calor en favor del entorno. ¿Es posible determinar el signo de ΔE para este proceso?







▶ **FIGURA 5.7 Convenciones de signo para calor y trabajo.** El calor, q, ganado por un sistema y el trabajo, w, efectuado sobre un sistema son cantidades positivas, correspondientes a los "depósitos" de energía interna dentro del sistema. A la inversa, el calor transferido del sistema al entorno y el trabajo realizado por el sistema sobre el entorno son "retiros" de energía interna del sistema.

del sistema (ΔE positivo), mientras que los retiros disminuyen la energía del sistema (ΔE negativo).

Estas ideas se pueden emplear para escribir una expresión algebraica muy útil de la primera ley de la termodinámica. Cuando un sistema experimenta cualquier cambio químico o físico, la magnitud y el signo del cambio en la energía interna ΔE, que lo acompaña, es la suma del calor añadido o liberado del sistema, q, y el trabajo realizado por el sistema o sobre este, w:

$$\Delta E = q + w \qquad [5.5]$$

Cuando se añade calor a un sistema o se realiza un trabajo sobre este, su energía interna aumenta. Por lo tanto, cuando el entorno transfiere calor al sistema, q tiene un valor positivo. Agregar calor al sistema es como hacer un depósito a la cuenta de energía: aumenta la energía del sistema (▲ **FIGURA 5.7**). De igual manera, cuando el entorno realiza un trabajo sobre el sistema, w tiene un valor positivo. Por el contrario, tanto la pérdida de calor del sistema hacia el entorno como el trabajo realizado por el sistema sobre el entorno tienen valores negativos; es decir, disminuyen la energía interna del sistema. Son retiros de energía que disminuyen el monto total de energía en la cuenta del sistema.

Las convenciones de signos para q, w y ΔE se resumen en la ▼ **TABLA 5.1**. Observe que cualquier entrada de energía al sistema, ya sea en forma de calor o de trabajo, tiene un signo positivo.

TABLA 5.1 • Convenciones de signos para q, w y ΔE

Para q	+ significa que el sistema *gana* calor	− significa que el sistema *pierde* calor
Para w	+ significa trabajo realizado *sobre* el sistema	− significa trabajo realizado *por* el sistema
Para ΔE	+ significa *ganancia neta* de energía por el sistema	− significa *pérdida neta* de energía por el sistema

EJERCICIO RESUELTO 5.2 **Relación del calor y del trabajo con los cambios de energía interna**

Los gases A(g) y B(g) están confinados en un cilindro con pistón, como el de la figura 5.4, y reaccionan para formar un producto sólido C(s): $A(g) + B(g) \longrightarrow C(s)$. Cuando ocurre la reacción, el sistema libera 1150 J de calor hacia el entorno. El pistón se mueve hacia abajo conforme los gases reaccionan para formar un sólido. Cuando el volumen del gas disminuye bajo la presión constante de la atmósfera, el entorno realiza un trabajo de 480 J sobre el sistema. ¿Cuál es el cambio en la energía interna del sistema?

SOLUCIÓN

Análisis La pregunta pide determinar ΔE, a partir de la información sobre q y w.

Estrategia Primero se determinan los signos de q y w (tabla 5.1) y después se utiliza la ecuación 5.5, $\Delta E = q + w$, para calcular ΔE.

Solución El calor se transfiere del sistema hacia el entorno, y este realiza un trabajo sobre el sistema, así que q es negativo y w es positivo: $q = -1150$ J y $w = 480$ J. Por lo tanto,

$$\Delta E = q + w = (-1150 \text{ J}) + (480 \text{ J}) = -670 \text{ J}$$

El valor negativo de ΔE indica que una cantidad neta de 670 J de energía se transfirió del sistema hacia el entorno.

Comentario Este cambio se puede considerar como una disminución de 670 J en el valor neto de la cuenta bancaria de energía del sistema (de ahí el signo negativo); 1150 J es un retiro en forma de calor, mientras que se depositan 480 J en forma de trabajo. Observe que conforme disminuye el volumen de los gases, el *entorno* realiza un trabajo *sobre* el sistema, lo que da como resultado un depósito de energía.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el cambio en la energía interna del sistema para un proceso en el cual el sistema absorbe 140 J de calor del entorno y realiza un trabajo de 85 J sobre el entorno.

Respuesta: +55 J

Procesos endotérmicos y exotérmicos

Puesto que la transferencia de calor, ya sea hacia el sistema o desde este, es fundamental en el análisis del presente capítulo, utilizaremos una terminología especial para indicar la dirección de la transferencia. Cuando se lleva a cabo un proceso en el que el sistema absorbe calor, el proceso se denomina **endotérmico** (*endo-* significa adentro). Durante un proceso endotérmico, como la fusión del hielo, el calor fluye *hacia adentro* del sistema desde su entorno [▶ **FIGURA 5.8***a*)]. Si nosotros, como parte del entorno, tocamos el recipiente donde se funde el hielo, sentimos frío porque el calor ha pasado de nuestras manos hacia el recipiente.

Un proceso donde el sistema pierde calor se conoce como **exotérmico** (*exo-* significa afuera). Durante un proceso exotérmico, como la combustión de gasolina, el calor *sale* o fluye *hacia afuera* del sistema, es decir, hacia el entorno [figura 5.8*b*)].


PIÉNSELO UN POCO

Cuando el $H_2(g)$ reacciona con el $O_2(g)$ para formar $H_2O(l)$, se libera calor hacia el entorno. Considere la reacción inversa, a saber, la formación de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ a partir del $H_2O(l)$: $2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$. ¿Esta reacción es exotérmica o endotérmica? (*Sugerencia*: Consulte la figura 5.6).

Funciones de estado

Aunque generalmente no hay forma de saber el valor preciso de la energía interna de un sistema, E, sí existe un valor fijo para un conjunto dado de condiciones. Las condiciones que influyen en la energía interna incluyen la temperatura y la presión. Además, la energía interna de un sistema es proporcional a la cantidad total de materia en el sistema porque la energía es una propiedad extensiva. ∞ (Sección 1.3)

Suponga que definimos nuestro sistema como 50 g de agua a 25 °C (▶ **FIGURA 5.9**). El sistema podría haber llegado a este estado enfriando los 50 g de agua desde 100 hasta 25 °C, o bien, fundiendo 50 g de hielo y posteriormente calentando el agua a 25 °C. La energía interna del agua a 25 °C es la misma en cualquier caso. La energía interna es un ejemplo de una

► **FIGURA 5.8 Reacciones endotérmica y exotérmica.** *a*) Cuando el tiocianato de amonio y el hidróxido de bario octahidratado se mezclan a temperatura ambiente, disminuye la temperatura. *b*) La reacción del aluminio en polvo con el Fe_2O_3 (la reacción de la mezcla explosiva conocida como termita) ocurre vigorosamente, liberando calor y formando hierro fundido y Al_2O_3.

Sistema: reactivos + productos

Entorno: disolvente, inicialmente a temperatura ambiente

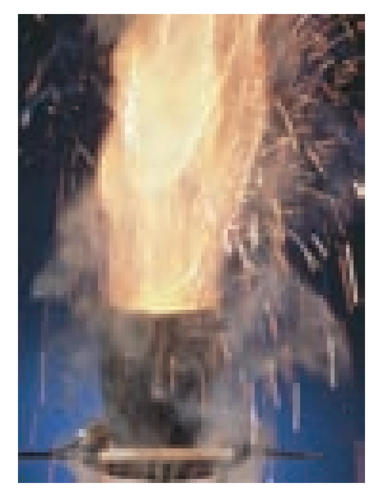


El calor fluye del entorno al interior del sistema (reacción endotérmica), la temperatura del entorno disminuye, y el termómetro marca una temperatura inferior a la temperatura ambiente

a)

Sistema: reactivos

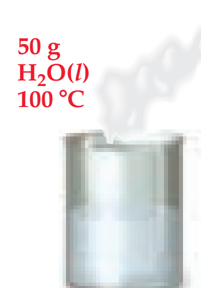
Entorno: aire alrededor de los reactivos



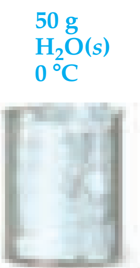
El calor fluye (violentamente) del sistema hacia el entorno (reacción exotérmica), y la temperatura del entorno aumenta

b)

► **FIGURA 5.9 Energía interna, *E*, una función de estado.** Cualquier función de estado solo depende del estado presente del sistema y no de la trayectoria que siguió el sistema para llegar a dicho estado.







función de estado, una propiedad de un sistema que se determina especificando la condición o el estado del sistema (en términos de temperatura, presión y otros factores). *El valor de una función de estado solo depende del estado actual del sistema, no de la trayectoria que el sistema siguió para llegar a dicho estado*. Debido a que *E* es una función de estado, ΔE solo depende de los estados inicial y final del sistema, y no de cómo ocurrió el cambio.

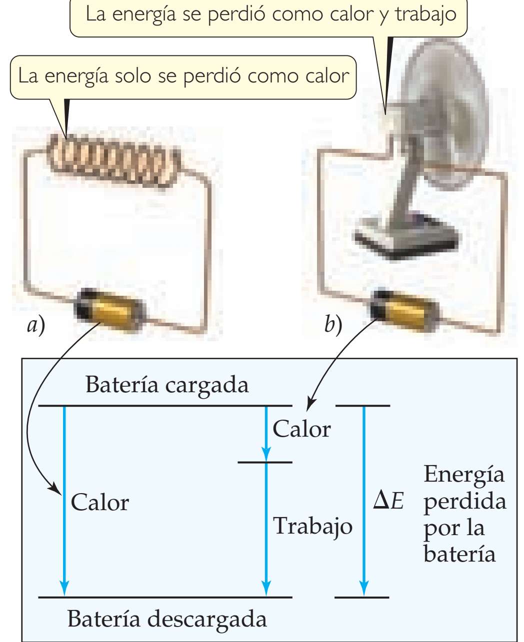
Una analogía ayudará a entender la diferencia entre cantidades que son funciones de estado y aquellas que no lo son. Suponga que usted maneja desde Chicago, una ciudad que se encuentra a 182 m sobre el nivel del mar, a Denver, que se localiza a 1609 m sobre el nivel del mar. Sin importar la trayectoria que siga, el cambio en la altitud es de 1427 m. Sin embargo, la distancia recorrida dependerá de la ruta. La altitud es análoga a una función de estado, porque el cambio en la altitud es independiente de la trayectoria seguida. La distancia recorrida no es una función de estado.

Algunas cantidades termodinámicas, como *E*, son funciones de estado. Otras cantidades, como *q* y *w*, no lo son. Esto significa que, aunque $\Delta E = q + w$ no depende de cómo ocurre el cambio, las cantidades específicas de calor y trabajo producidas dependen de la forma como se realiza el cambio, de forma análoga a la elección de la ruta de viaje entre Chicago y Denver. No obstante, si al cambiar la trayectoria que sigue un sistema de un estado inicial a un estado final se incrementa el valor de *q*, ese cambio de trayectoria también disminuirá el valor de *w* exactamente en la misma cantidad. El resultado es que el valor de ΔE para las dos rutas será exactamente el mismo.

Este principio se puede ilustrar utilizando la batería de una linterna como nuestro sistema. Conforme se descarga la batería, su energía interna disminuye porque la energía almacenada en la batería se libera hacia el entorno. En la ► **FIGURA 5.10**, se consideran dos posibles formas de descargar una batería a temperatura constante. Si una bobina de alambre provoca un cortocircuito en la batería, no se realiza trabajo alguno porque nada se mueve contra una fuerza. Toda la energía se libera de la batería en forma de calor. (La bobina de alambre se calienta y libera calor hacia el entorno). Si la batería se emplea para hacer que un pequeño motor funcione, la descarga produce trabajo. Se liberará algo de calor, aunque no tanto como cuando la batería hace cortocircuito. Las magnitudes de q y w deben ser diferentes para estos dos casos. Sin embargo, si los estados inicial y final de la batería son idénticos en ambos casos, entonces $\Delta E = q + w$ debe ser el mismo en los dos casos, ya que ΔE es una función de estado. Recuerde: ΔE solo depende de los estados inicial y final del sistema, independientemente de la ruta específica tomada entre dichos estados.

IMAGINE

Si la batería se define como el sistema, ¿cuál es el signo para *w* en el inciso *b*)?



▲ **FIGURA 5.10 La energía interna es una función de estado, pero el calor y el trabajo no lo son.** *a*) Una batería en cortocircuito, debido a una bobina, libera energía solo como calor hacia su entorno; no se efectúa trabajo alguno. *b*) Una batería pierde energía en forma de trabajo, al ser descargada por un motor (para que funcione el ventilador), y también pierde alguna energía como calor. El valor de ΔE es el mismo para ambos procesos, aunque los valores de q y w en *a*) sean diferentes a los obtenidos en *b*).



PIÉNSELO UN POCO

¿En qué formas el saldo de su cuenta de cheques es una función de estado?

5.3 ENTALPÍA

Los cambios químicos y físicos que ocurren a nuestro alrededor, como la fotosíntesis en las hojas de una planta, la evaporación del agua de un lago, o una reacción en un vaso de precipitados abierto en un laboratorio, ocurren esencialmente a presión atmosférica constante.* Estos cambios pueden dar por resultado la liberación o absorción de calor, y pueden ir acompañados del trabajo realizado por el sistema o sobre este. Al explorar tales cambios, se dispone de diversos medios experimentales para medir el flujo de calor hacia o desde el sistema; por consiguiente, nuestro análisis se enfoca sobre lo que se puede aprender acerca del flujo de calor. (Desde luego, para aplicar la primera ley de la termodinámica a estos procesos, es necesario tomar en cuenta cualquier trabajo que acompañe al proceso).

Un sistema que consiste en un gas confinado en un recipiente puede caracterizarse mediante varias propiedades. Entre las más importantes están la *presión* del gas, P, y el *volumen* del recipiente, V. Al igual que la energía interna E, tanto P como V son funciones de estado: solo dependen del estado actual del sistema y no de la trayectoria seguida para llegar a ese estado.

Es posible combinar estas tres funciones de estado, E, P y V, para definir una nueva función de estado llamada **entalpía** (del griego *enthalpein*, que quiere decir calentar). Esta nueva función es particularmente útil al analizar el flujo de calor en procesos que ocurren a presión constante (o casi constante). La entalpía, la cual se denota con el símbolo H, se define como la energía interna más el producto de la presión y el volumen del sistema:

$$H = E + PV \qquad [5.6]$$



PIÉNSELO UN POCO

Considerando la definición de entalpía en la ecuación 5.6, ¿por qué H debe ser una función de estado?

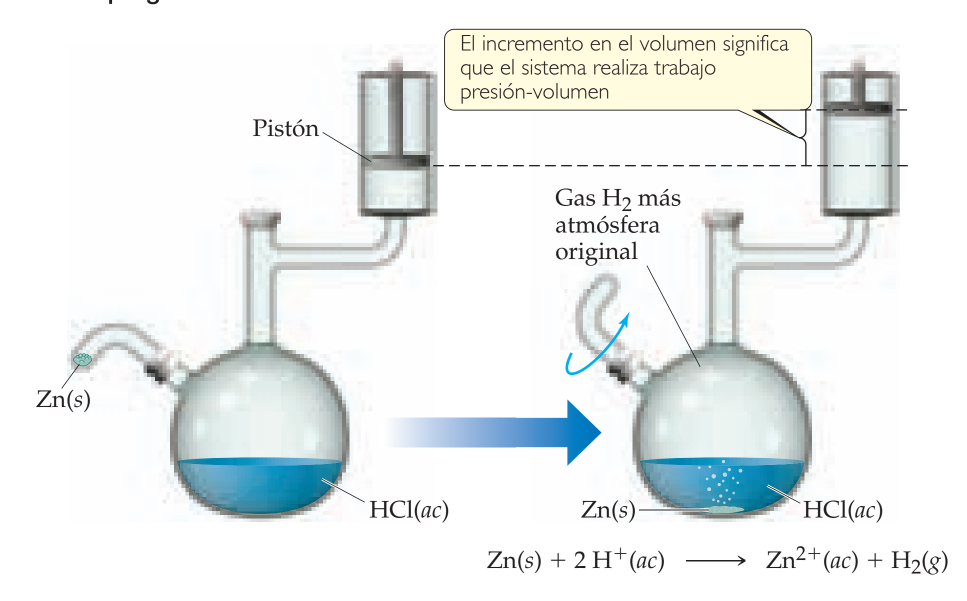
Tal vez el lector se pregunte por qué es conveniente definir una nueva función H. Para responder a esta pregunta, recuerde de la ecuación 5.5 que ΔE no solo implica el calor q que se agrega al sistema o se elimina de este, sino también el trabajo w realizado por el sistema o sobre este. Comúnmente, el único tipo de trabajo producido por cambios químicos o físicos abiertos a la atmósfera es el trabajo mecánico asociado con un cambio en el volumen. Por ejemplo, cuando la reacción del zinc metálico con una disolución de ácido clorhídrico

$$Zn(s) + 2\,H^{+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad [5.7]$$

*Probablemente usted esté familiarizado con el concepto de presión atmosférica. En el capítulo 10 se analizará este tema con detalle. Aquí solo se necesita saber que la atmósfera ejerce una presión prácticamente constante sobre la superficie de la Tierra.

IMAGINE

Si se incrementa la cantidad de zinc empleada en la reacción, ¿el sistema realizará más trabajo? ¿Se necesita información adicional para responder a esta pregunta?



▲ **FIGURA 5.11 Un sistema que realiza trabajo sobre su entorno.**

ocurre a presión constante en el aparato ilustrado en la ▲ **FIGURA 5.11**, el pistón se mueve hacia arriba o hacia abajo para mantener una presión constante en el recipiente. Si, para simplificar, se supone que el pistón no tiene masa, la presión en el aparato será la misma que la atmosférica. Conforme procede la reacción, se forma gas H_2, y el pistón se eleva. Entonces el gas que se encuentra dentro del matraz está realizando un trabajo sobre el entorno, porque levanta el pistón en contra de la fuerza de la presión atmosférica.

El trabajo implicado en la expansión o compresión de gases se conoce como **trabajo presión-volumen** (o trabajo *P-V*). Cuando la presión es constante en un proceso, como en nuestro ejemplo anterior, el signo y la magnitud del trabajo presión-volumen están dados por

$$w = -P\,\Delta V \qquad [5.8]$$

donde P es la presión y $\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$ es el cambio en el volumen del sistema. El signo negativo en la ecuación 5.8 es necesario para cumplir con las convenciones de los signos resumidas en la tabla 5.1. La presión P siempre es un número positivo o cero. Cuando el volumen del sistema se expande, ΔV también es una cantidad positiva. Como el sistema en expansión realiza trabajo sobre el entorno, entonces w es negativo, ya que la energía abandona el sistema en forma de trabajo. Observe que si el gas se comprime, ΔV es negativo (el volumen disminuye), y la ecuación 5.8 indica que w es positivo, expresando que el entorno efectúa trabajo sobre el sistema. El recuadro "Una mirada de cerca" analiza con detalle el trabajo presión-volumen, pero todo lo que el lector necesita recordar por ahora es la ecuación 5.8, la cual se aplica a los procesos que ocurren a presión constante.



PIÉNSELO UN POCO

Si un sistema no cambia su volumen durante el transcurso de un proceso, ¿realiza trabajo presión-volumen?

Continuemos nuestro análisis de la entalpía. Cuando ocurre un cambio a presión constante, el cambio de entalpía, ΔH, está dado por la relación:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta(E + PV) \\ &= \Delta E + P\Delta V \quad \text{(presión constante)}\end{aligned} \qquad [5.9]$$

Es decir, el cambio de entalpía es igual al cambio de la energía interna más el producto de la presión constante por el cambio de volumen.

Recuerde que $\Delta E = q + w$ (ecuación 5.5) y que el trabajo implicado en la expansión o compresión de gases es $w = -P\,\Delta V$ (a presión constante). Si en la ecuación 5.9 se sustituye $P\,\Delta V$ por $-w$, y ΔE por $q + w$, se tiene:

$$\Delta H = \Delta E + P\,\Delta V = (q_P + w) - w = q_P \qquad [5.10]$$

El subíndice P en q indica que el proceso ocurre a presión constante. Así, *el cambio de entalpía es igual al calor q_P ganado o perdido a presión constante*. Como q_P es algo que puede medirse o calcularse fácilmente, y como muchos de los cambios físicos y químicos que nos interesan ocurren a presión constante, entonces para la mayoría de las reacciones la entalpía es una función más útil que la energía interna. Además, en la mayoría de las reacciones, la diferencia entre ΔH y ΔE es pequeña porque $P\,\Delta V$ es pequeño.

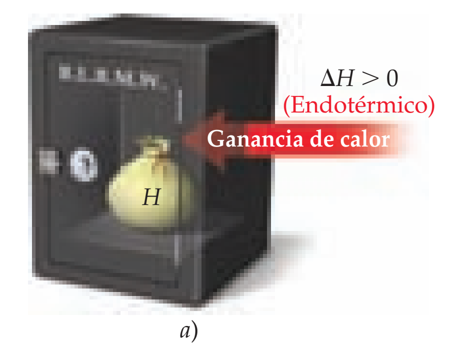
Cuando ΔH es positivo (es decir, cuando q_P es positivo), el sistema ha ganado calor de su entorno (tabla 5.1), lo cual significa que el proceso es endotérmico. Cuando ΔH es negativo, el sistema ha liberado calor hacia el entorno, lo que implica un proceso exotérmico. Para continuar con la analogía bancaria de la figura 5.7, a presión constante, un proceso endotérmico deposita energía en el sistema en forma de calor, y un proceso exotérmico retira energía en forma de calor (▶ **FIGURA 5.12**).

Debido a que H es una función de estado, ΔH (igual a q_P) solo depende de los estados inicial y final del sistema, y no de cómo ocurre el cambio. A primera vista, podría parecer que esta afirmación contradice nuestra explicación de la sección 5.2, donde se dijo que q *no* es una función de estado. Sin embargo, no hay contradicción, porque la relación entre ΔH y q_P tiene la limitación especial de que solo se implica el trabajo P-V y que la presión es constante.

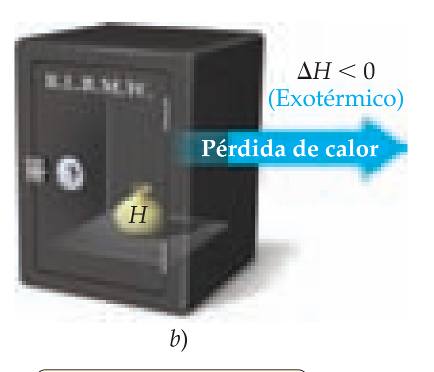

PIÉNSELO UN POCO

En el laboratorio, ¿qué aparato de medición es usual emplear en los experimentos que miden cambios de entalpía?

Sistema mantenido a presión constante



a)



b)

ΔH es la cantidad de calor que entra o sale del sistema a presión constante

▲ **FIGURA 5.12 Procesos endotérmicos y exotérmicos.** *a*) Un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$) deposita calor en el sistema. *b*) Un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$) retira calor del sistema.

EJERCICIO RESUELTO 5.3 Determinación del signo de ΔH

Indique el signo del cambio de entalpía, ΔH, en cada uno de los siguientes procesos realizados a presión atmosférica e indique si el proceso es endotérmico o exotérmico: ***a***) Un cubo de hielo se derrite; ***b***) 1 g de butano (C_4H_{10}) se quema en suficiente oxígeno para lograr una combustión completa y formar CO_2 y H_2O.

SOLUCIÓN

Análisis Nuestro objetivo es determinar si ΔH es positivo o negativo para cada proceso. Puesto que cada proceso ocurre a presión constante, entonces el cambio de entalpía es igual a la cantidad de calor absorbido o liberado, $\Delta H = q_P$.

Estrategia En cada proceso se debe predecir si el calor es absorbido o liberado por el sistema. Los procesos en los que se absorbe calor son endotérmicos y tienen un signo positivo para ΔH; aquellos donde se libera calor son exotérmicos y tienen un signo negativo para ΔH.

Solución En *a*) el agua que forma el cubo de hielo es el sistema. El cubo de hielo absorbe calor del entorno conforme se derrite, así que ΔH es positivo y el proceso es endotérmico. En *b*) el sistema es 1 g de butano y el oxígeno requerido para quemarlo. La combustión de butano en oxígeno libera calor, de manera que ΔH es negativo y el proceso es exotérmico.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Se vierte oro fundido en un molde para solidificarlo a presión atmosférica. Con el oro definido como el sistema, ¿la solidificación es un proceso exotérmico o endotérmico?

Respuesta: Para solidificarse, el oro debe enfriarse por debajo de su temperatura de fusión. Se enfría transfiriendo su calor al entorno. El aire alrededor de la muestra se sentirá caliente porque recibe calor del oro fundido, lo que implica que el proceso es exotérmico.

Cabe hacer notar que la solidificación de un líquido es el proceso inverso a lo analizado en este ejercicio. Como se verá, al invertir la dirección de un proceso cambia el signo del calor transferido.

UNA MIRADA DE CERCA

ENERGÍA, ENTALPÍA Y TRABAJO *P-V*

En química, interesan principalmente dos tipos de trabajo: el trabajo eléctrico y el trabajo mecánico que realizan los gases en expansión. Aquí la atención será solo en el último, conocido como trabajo presión-volumen, o *P-V*. Los gases que se expanden en el cilindro de un motor de automóvil realizan un trabajo *P-V* sobre el pistón; finalmente, este trabajo hace girar las ruedas. Los gases en expansión de una reacción en un recipiente abierto realizan un trabajo *P-V* sobre la atmósfera. En un sentido práctico, este trabajo no logra nada, pero debe tomarse en cuenta todo el trabajo, sea útil o no, cuando se monitorean los cambios de energía en un sistema.

Considere un gas confinado en un cilindro con un pistón móvil de área transversal A (▼ **FIGURA 5.13**). Sobre el pistón actúa una fuerza F dirigida hacia abajo. La *presión*, P, sobre el gas es la fuerza por área: $P = F/A$. Se supone que el pistón es de masa despreciable y que la única presión que actúa sobre él es la *presión atmosférica*, debida a la atmósfera terrestre, la cual se considera constante.

▲ **FIGURA 5.13 Trabajo presión-volumen.** La cantidad de trabajo realizado por el sistema sobre el entorno es $w = -P\Delta V$.

Suponga que el gas se expande y que el pistón se mueve una distancia Δh. A partir de la ecuación 5.3, la magnitud del trabajo realizado por el sistema es

$$\text{Magnitud del trabajo} = \text{fuerza} \times \text{distancia} = F \times \Delta h \quad [5.11]$$

Se puede reacomodar la definición de presión, $P = F/A$, como $F = P \times A$. El cambio de volumen, ΔV, resultante del movimiento del pistón, es el producto del área transversal del pistón y la distancia que este se mueve: $\Delta V = A \times \Delta h$. Al sustituir lo anterior en la ecuación 5.11, se obtiene

$$\text{Magnitud de trabajo} = F \times \Delta h = P \times A \times \Delta h = P \times \Delta V$$

Como el sistema (el gas confinado) realiza trabajo sobre el entorno, el trabajo es una cantidad negativa:

$$w = -P\,\Delta V \quad [5.12]$$

Ahora, si el trabajo *P-V* es el único trabajo que puede efectuarse, entonces es posible sustituir la ecuación 5.12 en la ecuación 5.5, para deducir que

$$\Delta E = q + w = q - P\,\Delta V \quad [5.13]$$

Cuando una reacción ocurre en un recipiente de volumen constante ($\Delta V = 0$), entonces, el calor transferido es igual al cambio en la energía interna:

$$\Delta E = q - P\Delta V = q - P(0) = q_V \quad \text{(volumen constante)} \quad [5.14]$$

El subíndice V indica que el volumen es constante.

La mayoría de las reacciones se efectúan a presión constante, de manera que la ecuación 5.13 se convierte en

$$\Delta E = q_P - P\,\Delta V$$

$$q_P = \Delta E + P\,\Delta V \quad \text{(presión constante)} \quad [5.15]$$

De la ecuación 5.9 se tiene que el lado derecho de la ecuación 5.15 es el cambio de entalpía a presión constante. Por lo tanto, $\Delta H = q_P$, como se vio en la ecuación 5.10.

En resumen, el cambio en la energía interna es igual al calor ganado o perdido a volumen constante, y el cambio en la entalpía es igual al calor ganado o perdido a presión constante. La diferencia entre ΔE y ΔH es la cantidad de trabajo *P-V* realizado por el sistema cuando el proceso ocurre a presión constante, $-P\,\Delta V$. El cambio de volumen que acompaña a muchas reacciones es cercano a cero, lo que hace que $P\,\Delta V$ y, por lo tanto, la diferencia entre ΔE y ΔH sean pequeños. En general, resulta satisfactorio utilizar ΔH como la medida de los cambios de energía durante la mayoría de los procesos químicos.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 5.35, 5.36, 5.37, 5.38

5.4 ENTALPÍAS DE REACCIÓN

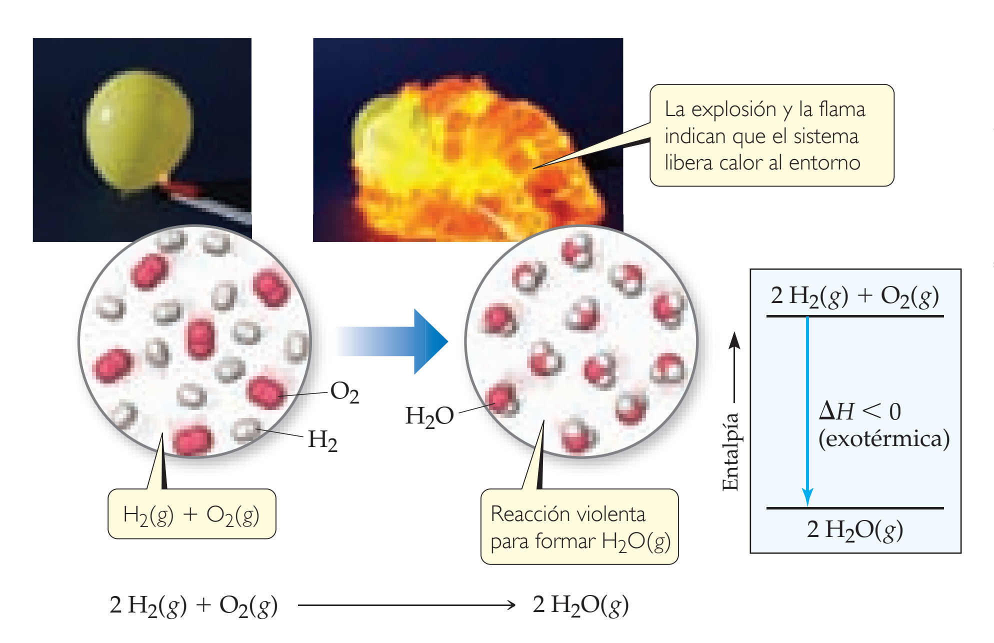
Debido a que $\Delta H = H_{final} - H_{inicial}$, el cambio de entalpía en una reacción química está dado por

$$\Delta H = H_{productos} - H_{reactivos} \quad [5.16]$$

El cambio de entalpía que acompaña a una reacción se conoce como **entalpía de reacción**, o *calor de reacción*, y algunas veces se representa como ΔH_{rxn}, donde "rxn" se utiliza comúnmente para abreviar "reacción".

Cuando se da un valor numérico para ΔH_{rxn}, se debe especificar la reacción implicada. Por ejemplo, cuando 2 moles de $H_2(g)$ se queman para formar 2 moles de $H_2O(g)$ a presión constante, el sistema libera 483.6 kJ de calor. Esta información se resume como

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H = -483.6\text{ kJ} \quad [5.17]$$



◄ **FIGURA 5.14 Reacción exotérmica de hidrógeno con oxígeno.** Cuando se enciende una mezcla de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ para formar $H_2O(g)$, la explosión resultante produce un flamazo. Puesto que el sistema libera calor al entorno, entonces la reacción es exotérmica, como se indica en el diagrama de entalpía.

El signo negativo de ΔH indica que esta reacción es exotérmica. Observe que ΔH se reporta al final de la ecuación balanceada, sin mencionar explícitamente las cantidades de las sustancias químicas que participan. En tales casos, los coeficientes en la ecuación balanceada representan el número de moles de los reactivos y productos que ocasionan el cambio de entalpía asociado. Las ecuaciones químicas balanceadas que muestran de esta forma el cambio de entalpía asociado se conocen como *ecuaciones termoquímicas*.

La naturaleza exotérmica de esta reacción también se manifiesta en el *diagrama de entalpía* en la ▲ **FIGURA 5.14**. Observe que la entalpía de los reactivos es mayor (más positiva) que la entalpía de los productos. Así, $\Delta H = H_{productos} - H_{reactivos}$ es negativo.



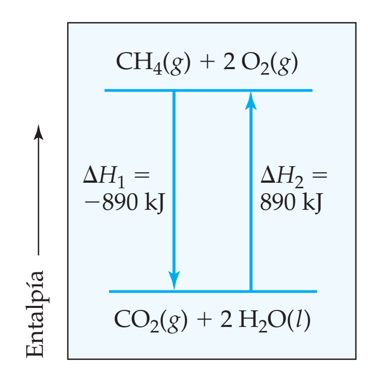
PIÉNSELO UN POCO

Si la reacción para formar agua se escribiera como $H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$, ¿usted esperaría el mismo valor de ΔH que en la ecuación 5.17? ¿Por qué?

La reacción del hidrógeno con oxígeno es altamente exotérmica y ocurre rápidamente una vez iniciada. Puede suceder con violencia explosiva, como lo demuestran las explosiones del dirigible alemán *Hindenburg* en 1937 (▼ **FIGURA 5.15**) y el transbordador espacial *Challenger* en 1986.



◄ **FIGURA 5.15 El incendio del dirigible *Hindenburg* lleno de hidrógeno.** Esta tragedia, en Lakehurst, Nueva Jersey, el 6 de mayo de 1937, hizo que se dejara de utilizar al hidrógeno como gas de flotación en estas naves. Los dirigibles modernos se abastecen con helio, el cual no flota tanto como el hidrógeno, pero no es inflamable.



▲ **FIGURA 5.16** **ΔH para una reacción inversa.** Al invertir una reacción, se modifica el signo pero no la magnitud del cambio de la entalpía: $\Delta H_2 = -\Delta H_1$.

Las siguientes pautas son útiles cuando se emplean ecuaciones termoquímicas y diagramas de entalpía:

1. **La entalpía es una propiedad extensiva.** La magnitud de ΔH es proporcional a la cantidad de reactivo consumido en el proceso. Por ejemplo, se producen 890 kJ de calor cuando 1 mol de CH_4 se quema en un sistema a presión constante:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -890 \text{ kJ} \qquad [5.18]$$

Ya que la combustión de 1 mol de CH_4 con 2 moles de O_2 libera 890 kJ de calor, la combustión de 2 moles de CH_4 con 4 moles de O_2 liberará el doble de calor, 1780 kJ.

2. **El cambio de entalpía en una reacción es igual en magnitud, pero de signo opuesto, al ΔH de la reacción inversa.** Por ejemplo, ΔH para la inversa de la ecuación 5.18 es +890 kJ:

$$CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + 2\,O_2(g) \qquad \Delta H = +890 \text{ kJ} \qquad [5.19]$$

Cuando se revierte una reacción, se invierten los papeles de los productos y los reactivos. A partir de la ecuación 5.16, se observa que invertir los productos y reactivos conduce a la misma magnitud de ΔH, pero con un cambio de signo (◀ **FIGURA 5.16**).

3. **El cambio de entalpía en una reacción depende de los estados de los reactivos y productos.** Si el producto en la ecuación 5.18 fuera $H_2O(g)$ en lugar de $H_2O(l)$, el ΔH_{rxn} sería –802 kJ en vez de –890 kJ. Habría menos calor disponible para transferirse hacia el entorno porque la entalpía del $H_2O(g)$ es mayor que la del $H_2O(l)$. Una forma de ver esto es imaginar que el producto es inicialmente agua líquida. Esta debe convertirse en vapor de agua, y la conversión de 2 moles de $H_2O(l)$ en 2 moles de $H_2O(g)$ es un proceso endotérmico que absorbe 88 kJ:

$$2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H = +88 \text{ kJ} \qquad [5.20]$$

Así, es importante especificar los estados de los reactivos y productos en las ecuaciones termoquímicas. Además, en general se supone que los reactivos y productos están a la misma temperatura, 25 °C, a menos que se indique lo contrario.

EJERCICIO RESUELTO 5.4 Relación de ΔH con cantidades de reactivos y productos

¿Cuánto calor se libera cuando 4.50 g de gas metano se queman en un sistema a presión constante? (Utilice la información dada en la ecuación 5.18).

SOLUCIÓN

Análisis Nuestro objetivo es utilizar una ecuación termoquímica para calcular el calor producido cuando se quema una cantidad específica de gas metano. De acuerdo con la ecuación 5.18, el sistema libera 890 kJ de calor, cuando se quema 1 mol de CH_4 a presión constante.

Estrategia La ecuación 5.18 nos da un factor de conversión estequiométrico: (1 mol de $CH_4 \simeq -890$ kJ). Así, es posible convertir moles de CH_4 a kJ de energía. Sin embargo, primero se deben convertir gramos de CH_4 a moles de CH_4. Entonces, la secuencia de conversión es gramos de CH_4 (dados) ⟶ moles de CH_4 ⟶ kJ (incógnita por encontrar).

Solución Al sumar las masas atómicas de C y 4 H, resulta que 1 mol de CH_4 = 16.0 g de CH_4. Se pueden utilizar factores adecuados de conversión para convertir gramos de CH_4 a moles de CH_4 a kilojoules:

$$\text{Calor} = (4.50 \text{ g } CH_4)\left(\frac{1 \text{ mol } CH_4}{16.0 \text{ g } CH_4}\right)\left(\frac{-890 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CH_4}\right) = -250 \text{ kJ}$$

El signo negativo indica que el sistema liberó 250 kJ hacia el entorno.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El peróxido de hidrógeno puede descomponerse en agua y oxígeno mediante la reacción:

$$2\,H_2O_2(l) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H = -196 \text{ kJ}$$

Calcule la cantidad de calor liberado cuando 5.00 g de $H_2O_2(l)$ se descomponen a presión constante.

Respuesta: -14.4 kJ

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

USO DE LA ENTALPÍA COMO UNA GUÍA

Si sostiene un ladrillo en el aire y lo suelta, es claro lo que sucede: el ladrillo cae debido a la fuerza de gravedad que lo atrae hacia la Tierra. Un proceso que encuentra condiciones termodinámicas favorables para ocurrir, como la caída de un ladrillo, se denomina proceso *espontáneo*. Un proceso espontáneo puede ser rápido o lento; la rapidez del proceso no está regida por la termodinámica.

En ocasiones los procesos químicos resultan favorecidos desde el punto de vista termodinámico, esto es, pueden ser espontáneos. Sin embargo, el carácter espontáneo no implica que la reacción formará productos sin intervención alguna. Podría darse el caso, pero generalmente debe suministrarse alguna energía para que el proceso se inicie. El cambio de entalpía en una reacción da una indicación sobre la probabilidad de que la reacción sea espontánea. Por ejemplo, la combustión de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ es altamente exotérmica:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = -242 \text{ kJ}$$

El hidrógeno y el oxígeno gaseosos pueden coexistir en un volumen indefinidamente sin que se observe alguna reacción apreciable. Sin embargo, una vez iniciada la reacción, la energía se transfiere rápidamente como calor desde el sistema (los reactivos) hacia el entorno. Así, el sistema pierde entalpía por la transferencia de calor hacia el entorno. (Recuerde que la primera ley de la termodinámica nos dice que la energía total del sistema más la del entorno no cambia; es decir, la energía se conserva).

Sin embargo, el cambio de entalpía no es la única consideración en la espontaneidad de las reacciones, y tampoco es una guía infalible. Por ejemplo, a pesar de que la fusión del hielo es un proceso endotérmico:

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = +6.01 \text{ kJ}$$

este proceso es espontáneo a temperaturas superiores al punto de congelación del agua (0 °C). El proceso inverso, el congelamiento del agua para formar hielo, es espontáneo a temperaturas por debajo de los 0 °C. Por lo tanto, se sabe que el hielo se funde a temperatura ambiente, y que el agua colocada en un congelador a –20 °C se volverá hielo. Ambos procesos son espontáneos en condiciones distintas, aunque sean inversos entre sí. En el capítulo 19 se analizará la espontaneidad de los procesos con mayor detenimiento. Se verá por qué un proceso puede ser espontáneo a una temperatura, pero no a otra, como en el caso de la conversión de agua en hielo.

A pesar de estos complicados factores, se debería prestar atención a los cambios de entalpía en las reacciones. Como una observación general, cuando el cambio de entalpía es considerable, este es el factor dominante para determinar la espontaneidad. Así, las reacciones cuyo ΔH es *grande* y *negativo* tienden a ser espontáneas. Las reacciones cuyo ΔH es *grande* y *positivo* muestran tendencia a ser espontáneas solo en la dirección inversa.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 5.47, 5.48

En muchas situaciones será útil conocer el signo y la magnitud del cambio de entalpía asociado con un proceso químico determinado. Como se verá en las siguientes secciones, ΔH puede determinarse directamente por experimentación o calcularse a partir de cambios conocidos de entalpía de otras reacciones.

5.5 CALORIMETRÍA

Es posible determinar en forma experimental el valor de ΔH midiendo el flujo de calor que acompaña a una reacción a presión constante. En general, es posible obtener la magnitud del flujo de calor midiendo la magnitud del cambio de temperatura que produce el flujo de calor. La medición del flujo de calor es la **calorimetría**; el **calorímetro** es un dispositivo empleado para medir el flujo de calor.

Capacidad calorífica y calor específico

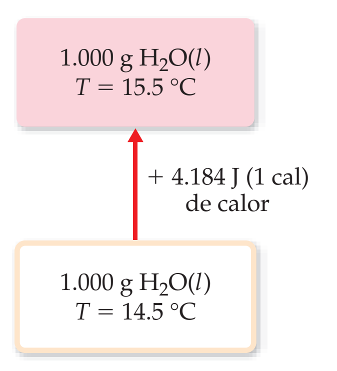
Cuanto más calor gana un objeto, más se calienta. Todas las sustancias cambian de temperatura cuando se les calienta, pero la magnitud del cambio de temperatura producido por una cantidad determinada de calor varía de una sustancia a otra. El cambio de temperatura que experimenta un objeto cuando absorbe cierta cantidad de calor se determina mediante su **capacidad calorífica**, que se denota con C. La capacidad calorífica de un objeto es la cantidad de calor requerido para elevar su temperatura 1 K (o 1 °C). A mayor capacidad calorífica, mayor calor se requerirá para ocasionar un incremento determinado en la temperatura.

En el caso de sustancias puras, la capacidad calorífica generalmente está dada para una cantidad especificada de la sustancia. La capacidad calorífica de un mol de una sustancia se conoce como su **capacidad calorífica molar**, C_m. La capacidad calorífica de un gramo de una sustancia se conoce como su *capacidad calorífica específica*, o simplemente como **calor específico**. El calor específico, C_s, de una sustancia se determina experimentalmente midiendo



IMAGINE

¿El proceso que se representa en la figura es endotérmico o exotérmico?



▲ **FIGURA 5.17** **Calor específico del agua.**

el cambio de temperatura, ΔT, que sufre una masa, m, conocida de la sustancia cuando gana o pierde una cantidad específica de calor, q:

$$\text{Calor específico} = \frac{\text{(cantidad de calor transferido)}}{\text{(gramos de sustancias)} \times \text{(cambio de temperatura)}}$$

$$C_s = \frac{q}{m \times \Delta T} \qquad [5.21]$$

Por ejemplo, se requieren 209 J para incrementar la temperatura de 50.0 g de agua en 1.00 K. Por lo tanto, el calor específico del agua es

$$C_s = \frac{209 \text{ J}}{(50.0 \text{ g})(1.00 \text{ K})} = 4.18 \text{ J/g-K}$$

Un cambio de temperatura en kelvin es igual en magnitud al cambio de temperatura en grados Celsius: ΔT en $K = \Delta T$ en °C. (Sección 1.4) Por lo tanto, este calor específico para el agua también puede reportarse como 4.18 J/g °C.

Como los valores del calor específico para una sustancia dada pueden variar ligeramente con la temperatura, es frecuente especificar la temperatura con precisión. Por ejemplo, el valor 4.18 J/g-K empleado aquí para el agua es para el caso en que el agua se encuentra inicialmente a 14.5 °C (◄ **FIGURA 5.17**). El calor específico del agua a esta temperatura se emplea para definir la caloría en el valor indicado en la sección 5.1: 1 cal = 4.184 J exactamente.

Cuando una muestra absorbe calor (q positivo), su temperatura aumenta (ΔT positivo). Al reacomodar la ecuación 5.21, se obtiene

$$q = C_s \times m \times \Delta T \qquad [5.22]$$

Así, es posible calcular la cantidad de calor que una sustancia gana o pierde, utilizando su calor específico junto con su masa medida y el cambio de temperatura.

La ▼ **TABLA 5.2** lista los calores específicos de varias sustancias. Observe que el calor específico del agua líquida es mayor que los de otras sustancias incluidas. El alto calor específico del agua afecta el clima de la Tierra porque hace que las temperaturas de los océanos sean relativamente resistentes al cambio.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál sustancia de la tabla 5.2 experimenta el mayor cambio de temperatura cuando la misma masa de cada sustancia absorbe igual cantidad de calor?

TABLA 5.2 • Calores específicos de algunas sustancias a 298 K

Elementos		Compuestos	
Sustancia	**Calor específico (J/g-K)**	**Sustancia**	**Calor específico (J/g-K)**
$N_2(g)$	1.04	$H_2O(l)$	4.18
$Al(s)$	0.90	$CH_4(g)$	2.20
$Fe(s)$	0.45	$CO_2(g)$	0.84
$Hg(l)$	0.14	$CaCO_3(s)$	0.82

EJERCICIO RESUELTO 5.5 **Relación entre el calor, el cambio de temperatura y la capacidad calorífica**

a) ¿Cuánto calor se necesita para calentar 250 g de agua (aproximadamente 1 taza) de 22 °C (esto es, la temperatura ambiente) a 98 °C (cerca de su punto de ebullición)? ***b)*** ¿Cuál es la capacidad calorífica molar del agua?

SOLUCIÓN

Análisis En el inciso ***a)*** se debe obtener la cantidad de calor (q) necesaria para calentar el agua, dada la masa de agua (m), su cambio de temperatura (ΔT) y su calor específico (C_s). En el inciso ***b)*** se debe calcular la capacidad calorífica molar (capacidad calorífica por mol, C_m) del agua a partir de su calor específico (capacidad calorífica por gramo).

Estrategia ***a***) A partir de C_s, *m* y ΔT, es posible calcular la cantidad de calor, *q*, empleando la ecuación 5.22. ***b***) Se puede utilizar la masa molar del agua y el análisis dimensional para convertir la capacidad calorífica por gramo a capacidad calorífica por mol.

Solución

a) El agua experimenta un cambio de temperatura de

$$\Delta T = 98\ °C - 22\ °C = 76\ °C = 76\ K$$

Utilizando la ecuación 5.22, se tiene

$$q = C_s \times m \times \Delta T$$
$$= (4.18\ J/g\text{-}K)(250\ g)(76\ K) = 7.9 \times 10^4\ J$$

b) La capacidad calorífica molar es la capacidad calorífica de un mol de sustancia. Empleando las masas atómicas del hidrógeno y el oxígeno, resulta

$$1\ mol\ H_2O = 18.0\ g\ H_2O$$

A partir del calor específico dado en *a*):

$$C_m = \left(4.18\ \frac{J}{g\text{-}K}\right)\left(\frac{18.0\ g}{1\ mol}\right) = 75.2\ J/mol\text{-}K$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) En algunas casas con calefacción solar, se utilizan grandes lechos de roca para almacenar calor. Suponga que el calor específico de las rocas es de 0.82 J/g-K. Calcule la cantidad de calor absorbida por 50.0 kg de rocas si su temperatura aumenta en 12.0 °C. ***b***) ¿Qué cambio de temperatura experimentarían estas rocas si emitieran 450 kJ de calor?

Respuestas: ***a***) 4.9×10^5 J, ***b***) una disminución de 11 K = 11 °C.

Calorimetría a presión constante

Las técnicas y el equipo empleados en calorimetría dependen de la naturaleza del proceso en estudio. Para muchas reacciones, como las que ocurren en disolución, es fácil controlar la presión y medir directamente el ΔH. Aunque los calorímetros utilizados para trabajos muy minuciosos son instrumentos de precisión, en los laboratorios de química general se emplea, con frecuencia, un sencillo calorímetro tipo "vaso de café" (▶ **FIGURA 5.18**) para ilustrar los principios de la calorimetría. Como el calorímetro no está sellado, la reacción ocurre bajo la presión de la atmósfera que, en esencia, es constante.

Imagine que se vierten dos disoluciones acuosas, cada una con un reactivo, en el calorímetro tipo vaso de café. Una vez mezcladas, los reactivos pueden reaccionar para formar productos. En este caso no hay una barrera física entre el sistema y el entorno. Los reactivos y los productos de la reacción constituyen el sistema, y el agua en la que están disueltos es parte del entorno. (El calorímetro también es parte del entorno). Si se supone que el calorímetro está perfectamente aislado, entonces cualquier calor liberado o absorbido por la reacción elevará o bajará la temperatura del agua en la disolución. Así, se mide el cambio de temperatura de la disolución suponiendo que cualquier cambio se debe al calor transferido de la reacción hacia el agua (si se trata de un proceso exotérmico) o transferido desde el agua hacia la reacción (en el caso de un proceso endotérmico). En otras palabras, al monitorear la temperatura de la disolución, se observa el flujo de calor entre el sistema (reactivos y productos en la disolución) y el entorno (el agua que forma la mayor parte de la disolución).

En una reacción exotérmica, la reacción "pierde" calor y el agua en la disolución lo "gana", lo cual eleva la temperatura de la disolución. Lo opuesto ocurre en una reacción endotérmica: la reacción gana calor y el agua en la disolución lo pierde, lo cual disminuye la temperatura de la disolución. Por lo tanto, el calor ganado o perdido por la disolución, q_{disoln}, es igual en magnitud pero opuesto en signo al calor absorbido o liberado por la reacción, q_{rxn}: $q_{disoln} = -q_{rxn}$. El valor de q_{disoln} se calcula fácilmente a partir de la masa de la disolución, su calor específico y el cambio de temperatura:

$$q_{disoln} = (\text{calor específico de la disolución}) \times (\text{gramos de disolución}) \times \Delta T = -q_{rxn} \quad [5.23]$$

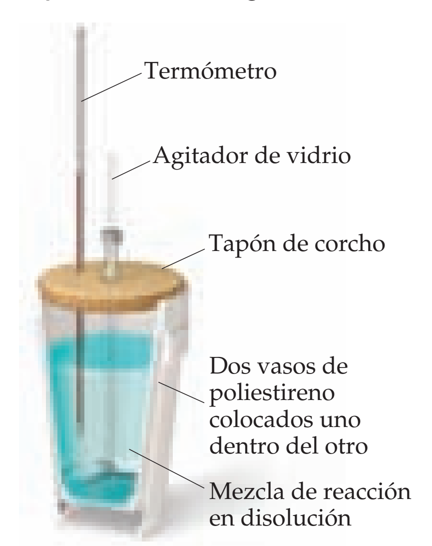
En disoluciones acuosas diluidas, por lo regular se supone que el calor específico de la disolución es el mismo que el del agua, 4.18 J/g-K.

La ecuación 5.23 permite calcular el q_{rxn} mediante el cambio de temperatura de la disolución en la que ocurre la reacción. Un incremento de temperatura ($\Delta T > 0$) significa que la reacción es exotérmica ($q_{rxn} < 0$).



IMAGINE

Proponga una justificación de por qué es frecuente utilizar dos vasos de poliestireno en lugar de uno solo.



▲ **FIGURA 5.18 Calorímetro tipo vaso de café.** Este sencillo aparato se utiliza para medir los cambios de temperatura de reacciones a presión constante.

EJERCICIO RESUELTO 5.6 **Medición de ΔH utilizando un calorímetro del tipo de vaso de café**

Cuando un estudiante mezcla 50 mL de HCl 1.0 *M* y 50 mL de NaOH 1.0 *M* en un calorímetro del tipo de vaso de café, la temperatura de la disolución resultante se eleva de 21.0 °C a 27.5 °C. Calcule el cambio de entalpía para la reacción en kJ/mol de HCl, suponiendo que el calorímetro solo pierde una cantidad insignificante de calor, que el volumen total de la disolución es de 100 mL, que su densidad es 1.0 g/mL, y que su calor específico es 4.18 J/g-K.

SOLUCIÓN

Análisis Mezclar disoluciones de HCl y NaOH da por resultado una reacción ácido-base:

$$\mathrm{HCl}(ac) + \mathrm{NaOH}(ac) \longrightarrow \mathrm{H_2O}(l) + \mathrm{NaCl}(ac)$$

Es necesario calcular el calor producido por mol de HCl, a partir del incremento de temperatura de la disolución, el número de moles de HCl y NaOH que participan, y la densidad y el calor específico de la disolución.

Estrategia El calor total producido se calcula empleando la ecuación 5.23. El número de moles de HCl consumido en la reacción debe calcularse a partir del volumen y la molaridad de esta sustancia, y después utilizar esta cantidad para determinar el calor producido por mol de HCl.

Solución

Como el volumen total de la disolución es de 100 mL, su masa es $(100\ \mathrm{mL})(1.0\ \mathrm{g/mL}) = 100\ \mathrm{g}$

El cambio de temperatura es $\Delta T = 27.5\ °\mathrm{C} - 21.0\ °\mathrm{C} = 6.5\ °\mathrm{C} = 6.5\ \mathrm{K}$

Utilizando la ecuación 5.23, resulta

$$q_{rxn} = -C_s \times m \times \Delta T$$
$$= -(4.18\ \mathrm{J/g\text{-}K})(100\ \mathrm{g})(6.5\ \mathrm{K}) = -2.7 \times 10^3\ \mathrm{J} = -2.7\ \mathrm{kJ}$$

Como el proceso ocurre a presión constante, $\Delta H = q_P = -2.7\ \mathrm{kJ}$

Para expresar el cambio de entalpía en base molar, se considera que el número de moles de HCl está dado por el producto del volumen (50 mL = 0.050 L) y la concentración (1.0 *M* = 1.0 mol/L) de la disolución de HCl: $(0.050\ \mathrm{L})(1.0\ \mathrm{mol/L}) = 0.050\ \mathrm{mol}$

Así, el cambio de entalpía por mol de HCl es $\Delta H = -2.7\ \mathrm{kJ}/0.050\ \mathrm{mol} = -54\ \mathrm{kJ/mol}$

Comprobación ΔH es negativo (reacción exotérmica), tal como se esperaba para la reacción de un ácido con una base, lo que se evidencia por el hecho de que la reacción ocasiona un incremento en la temperatura de la disolución. Es razonable la magnitud del cambio de entalpía molar.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Cuando se mezclan 50.0 mL de $AgNO_3$ 0.100 *M* y 50.0 mL de HCl 0.100 *M* en un calorímetro a presión constante, la temperatura de la mezcla aumenta de 22.30 °C a 23.11 °C. El aumento de temperatura se debe a la siguiente reacción:

$$\mathrm{AgNO_3}(ac) + \mathrm{HCl}(ac) \longrightarrow \mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{HNO_3}(ac)$$

Calcule ΔH para esta reacción en kJ/mol de $AgNO_3$, suponiendo que la disolución combinada tiene una masa de 100.0 g y un calor específico de 4.18 J/g °C.

Respuesta: $-68{,}000\ \mathrm{J/mol} = -68\ \mathrm{kJ/mol}$

Bomba calorimétrica (calorimetría a volumen constante)

La combustión es una reacción que se estudia mediante calorimetría, en la cual un compuesto reacciona completamente con oxígeno en exceso. (Sección 3.2) Las reacciones de combustión se estudian con más exactitud utilizando una **bomba calorimétrica** (▶ **FIGURA 5.19**). La sustancia por estudiar se coloca en una pequeña taza dentro de un recipiente hermético aislado llamado *bomba*, la cual está diseñada para soportar altas presiones, y tiene una válvula de entrada para suministrar oxígeno y terminales eléctricas para iniciar la combustión. Una vez que la muestra se coloca en la bomba, esta se sella y se presuriza con oxígeno. Después se coloca en el calorímetro y se cubre con una cantidad de agua medida con exactitud. La reacción de combustión se inicia por el paso de una corriente eléctrica a través de un delgado alambre en contacto con la muestra. Cuando el alambre se calienta lo suficiente, la muestra se enciende.

Cuando la reacción de combustión ocurre, se libera calor, el cual es absorbido por el agua y los diversos componentes del calorímetro (que en conjunto forman el entorno), lo que ocasiona un aumento en la temperatura. Se mide el cambio en la temperatura del agua con gran precisión.

Para calcular el calor de combustión a partir del incremento de temperatura medido, se debe conocer la capacidad calorífica total del calorímetro, C_{cal}. Esta cantidad se determina quemando una muestra que libere una cantidad conocida de calor, y midiendo el cambio de temperatura resultante. Por ejemplo, la combustión de 1 g exacto de ácido benzoico, C_6H_5COOH, en una bomba calorimétrica produce 26.38 kJ de calor. Suponga que 1.000 g de ácido benzoico se quema en un calorímetro, y este aumenta la temperatura en 4.857 °C. Entonces, la capacidad calorífica del calorímetro está dada por $C_{cal} = 26.38\ \text{kJ}/4.857\ °\text{C} = 5.431\ \text{kJ}/°\text{C}$. Una vez que se conoce el valor de C_{cal}, es posible medir los cambios de temperatura producidos por otras reacciones, y a partir de ello se calcula el calor liberado en la reacción, q_{rxn}:

$$q_{rxn} = -C_{cal} \times \Delta T \qquad [5.24]$$

En general, las mediciones realizadas con una bomba calorimétrica son más precisas que las efectuadas con el calorímetro del tipo de vaso de café.



IMAGINE

¿Por qué en los calorímetros se emplea un agitador?



▲ **FIGURA 5.19 Bomba calorimétrica.**

EJERCICIO RESUELTO 5.7 Medición del q_{rxn} usando una bomba calorimétrica

La combustión de metilhidracina (CH_6N_2), un combustible líquido para cohetes, produce $N_2(g)$, $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$:

$$2\,CH_6N_2(l) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + 2\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

Cuando 4.00 g de metilhidracina se queman en una bomba calorimétrica, la temperatura del calorímetro aumenta de 25.00 a 39.50 °C. En un experimento independiente, se determinó que la capacidad calorífica del calorímetro es 7.794 kJ/°C. Calcule el calor de la reacción de combustión de un mol de CH_6N_2.

SOLUCIÓN

Análisis Se conocen el cambio de temperatura y la capacidad calorífica total del calorímetro. También se conoce la cantidad de reactivo quemado. Nuestro objetivo es calcular el cambio de entalpía por mol para el reactivo en combustión.

Estrategia Primero se calcula el calor liberado en la combustión de la muestra de 4.00 g. Después se convierte este calor a una cantidad molar.

Solución

Para la combustión de 4.00 g de una muestra de metilhidracina, el cambio de temperatura del calorímetro es

$$\Delta T = (39.50\ °\text{C} - 25.00\ °\text{C}) = 14.50\ °\text{C}$$

Se puede utilizar ΔT y el valor de C_{cal} para calcular el calor de reacción (ecuación 5.24):

$$q_{rxn} = -C_{cal} \times \Delta T = -(7.794\ \text{kJ}/°\text{C})(14.50\ °\text{C}) = -113.0\ \text{kJ}$$

Es sencillo convertir este valor al calor de reacción para un mol de CH_6N_2:

$$\left(\frac{-113.0\ \text{kJ}}{4.00\ \text{g}\ CH_6N_2}\right) \times \left(\frac{46.1\ \text{g}\ CH_6N_2}{1\ \text{mol}\ CH_6N_2}\right) = -1.30 \times 10^3\ \text{kJ/mol}\ CH_6N_2$$

Comprobación Las unidades se eliminan adecuadamente, y el signo de la respuesta es negativo, como debe ser en una reacción exotérmica. La magnitud de la respuesta parece razonable.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de 0.5865 g de ácido láctico ($HC_3H_5O_3$) se quema en un calorímetro cuya capacidad calorífica es 4.812 kJ/°C. La temperatura aumenta de 23.10 a 24.95 °C. Calcule el calor de combustión del ácido láctico ***a***) por gramo y ***b***) por mol.

Respuestas: ***a***) −15.2 kJ/g, ***b***) −1370 kJ/mol

Debido a que las reacciones en una bomba calorimétrica se realizan a volumen constante, el calor transferido corresponde al cambio de energía interna, ΔE, y no al cambio de entalpía, ΔH (ecuación 5.14). Sin embargo, para la mayoría de las reacciones, la diferencia entre ΔE y ΔH es muy pequeña. Para la reacción analizada en el ejercicio resuelto 5.7, por ejemplo, la diferencia entre ΔE y ΔH es de aproximadamente 1 kJ/mol, una diferencia de menos del 0.1%. Es posible corregir los cambios de calor medidos para obtener valores de ΔH, y estos forman la base de las tablas de cambio de entalpía empleadas en las siguientes secciones. No es necesario ocuparse de cómo se realizan estas pequeñas correcciones.

LA QUÍMICA Y LA VIDA

REGULACIÓN DE LA TEMPERATURA CORPORAL

Para la mayoría de nosotros, la pregunta "¿tienes fiebre?" fue uno de nuestros primeros contactos con el diagnóstico médico. De hecho, una desviación en la temperatura corporal de tan solo unos cuantos grados indica que algo anda mal. En el laboratorio puede observarse cuán difícil es mantener una disolución a temperatura constante. Sin embargo, nuestro cuerpo logra mantener una temperatura casi constante a pesar de las amplias variaciones del tiempo, de los niveles de actividad física y de los periodos de alta actividad metabólica (como después de una comida).

Mantener una temperatura casi constante es una de las funciones fisiológicas primarias del cuerpo humano. En general, la temperatura corporal normal varía de 35.8 a 37.2 °C. Este reducido intervalo de temperatura es esencial para el buen funcionamiento muscular y para controlar las velocidades de las reacciones bioquímicas corporales. En el capítulo 14 se aprenderá más de los efectos de la temperatura sobre las velocidades de reacción.

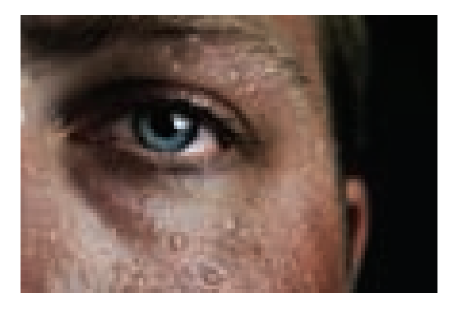
Una parte del tallo encefálico humano llamado *hipotálamo* regula la temperatura corporal; en esencia, el hipotálamo actúa como un termostato para el cuerpo. Cuando la temperatura del cuerpo se eleva por arriba del intervalo normal, el hipotálamo acciona mecanismos para bajar la temperatura; asimismo, acciona mecanismos para elevarla si desciende demasiado.

Para comprender cualitativamente cómo operan los mecanismos de calentamiento y enfriamiento del cuerpo, este puede verse como un sistema termodinámico. El cuerpo aumenta su contenido de energía interna mediante la ingesta de alimentos del entorno. Los alimentos, como la glucosa ($C_6H_{12}O_6$), son metabolizados, un proceso que, en esencia, se considera una oxidación controlada a CO_2 y H_2O:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -2803\text{ kJ}$$

Aproximadamente el 40% de la energía producida se utiliza finalmente para realizar trabajo en la forma de contracciones musculares y actividades de las células nerviosas. El resto se libera como calor, parte del cual se emplea para mantener la temperatura corporal. Cuando el cuerpo produce demasiado calor, como en momentos de ejercicio físico intenso, disipa el exceso hacia el entorno.

El calor se transfiere del cuerpo hacia su entorno primordialmente por *radiación*, *convección* y *evaporación*. La radiación es la pérdida directa de calor del cuerpo hacia un entorno más frío, de manera similar a como una estufa irradia calor hacia su entorno. La convección es la pérdida de calor por el calentamiento del aire que está en contacto con el cuerpo. El aire calentado se eleva y es sustituido por aire más frío, y el proceso continúa. La ropa térmica, que usualmente consiste en capas de material aislante con "aire muerto" entre ellas, disminuye la pérdida de calor por convección en un clima frío. El enfriamiento por evaporación ocurre cuando las glándulas sudoríparas provocan la transpiración en la superficie de la piel (▶ **FIGURA 5.20**). Se elimina calor del cuerpo cuando el sudor se evapora hacia el entorno. El sudor es básicamente agua, por lo que el proceso implica la conversión endotérmica de agua líquida en vapor de agua:



▲ **FIGURA 5.20** **¡Transpiración!**

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = +44.0\text{ kJ}$$

La rapidez con que ocurre el enfriamiento por evaporación disminuye conforme se incrementa la humedad atmosférica, por lo que que mucha gente se siente más sudorosa y más incómoda en días calientes y húmedos.

Cuando el hipotálamo percibe que la temperatura corporal se ha elevado demasiado, aumenta la pérdida de calor del cuerpo en dos formas principales. Primero, incrementa el flujo de sangre cerca de la superficie de la piel, lo que permite aumentar el enfriamiento por radiación y convección. El aspecto "sonrojado" de una persona acalorada es el resultado de este incremento de flujo sanguíneo por debajo de la superficie de la piel. Segundo, el hipotálamo estimula la secreción de sudor de las glándulas sudoríparas, aumentando así el enfriamiento por evaporación. Durante una actividad extrema, la cantidad de líquido secretado en la transpiración puede ser tan elevado como de 2 a 4 litros por hora. Como resultado, el cuerpo debe reabastecerse de agua durante estos periodos. Si el cuerpo pierde demasiado líquido a través de la transpiración, no será capaz de enfriarse y el volumen de sangre disminuirá, lo que puede provocar *agotamiento por calor* o algo más serio y potencialmente fatal como una *insolación*, durante la cual la temperatura corporal puede elevarse de 41 a 45 °C. Sin embargo, reabastecer al cuerpo de agua sin proporcionarle los electrolitos perdidos durante la traspiración también puede provocar serios problemas, como los señalados en el recuadro "La química y la vida" de la sección 4.5.

Cuando la temperatura corporal desciende demasiado, el hipotálamo disminuye el flujo de sangre hacia la superficie de la piel, con lo que reduce la pérdida de calor. Además, provoca pequeñas contracciones involuntarias de los músculos; las reacciones bioquímicas que generan la energía para realizar este trabajo también producen calor para el cuerpo. Cuando estas contracciones se vuelven suficientemente prolongadas, como al sentir escalofrío, el cuerpo *tirita*. Si el cuerpo no logra mantener una temperatura por arriba de los 35 °C, puede presentarse una condición muy peligrosa llamada *hipotermia*.

Es verdaderamente notable la habilidad del cuerpo humano para mantener su temperatura controlando la cantidad de calor que intercambia con el entorno. Si usted toma cursos de anatomía y fisiología, conocerá muchas otras aplicaciones de termoquímica y termodinámica a diversas funciones del cuerpo humano.

5.6 LEY DE HESS

Con frecuencia es posible calcular el ΔH de una reacción a partir de los valores tabulados del ΔH de otras reacciones. Por ello, no es necesario realizar mediciones calorimétricas para todas las reacciones.

Como la entalpía es una función de estado, el cambio de entalpía, ΔH, asociado con cualquier proceso químico solo depende de la cantidad de materia que experimenta el cambio, y de la naturaleza del estado inicial de los reactivos y del estado final de los productos. Esto significa que si una reacción particular se lleva a cabo en una o en varias etapas, la suma de los cambios de entalpía asociados con las etapas individuales debe ser igual al cambio de entalpía asociado con el proceso de una sola etapa. Como un ejemplo, la combustión de gas metano, $CH_4(g)$, para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$, puede considerarse que ocurre en una etapa, como se representa en el lado izquierdo de la ▶ **FIGURA 5.21**, o en dos etapas, como se indica en el lado derecho de la figura 5.21: **1.** la combustión de $CH_4(g)$ para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$, y **2.** la condensación de $H_2O(g)$ para formar $H_2O(l)$. El cambio de entalpía de todo el proceso es la suma de los cambios de entalpía de las dos etapas:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H = -802\text{ kJ}$$

$$\text{(Sumar)} \qquad 2\,H_2O(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -88\text{ kJ}$$

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) + 2\,H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) + 2\,H_2O(g)$$

$$\Delta H = -890\text{ kJ}$$

La ecuación neta es

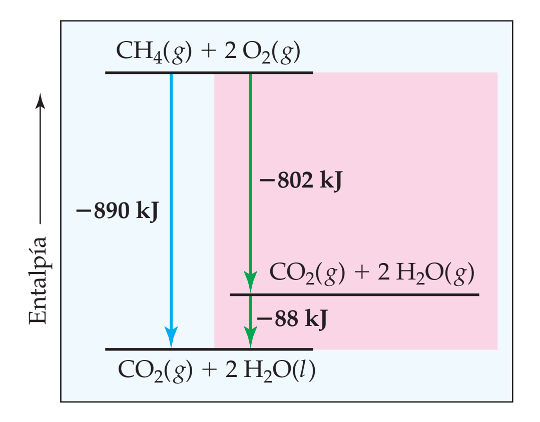
$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -890\text{ kJ}$$

La **ley de Hess** establece que *si una reacción se realiza en una serie de etapas, el ΔH de la reacción completa será igual a la suma de los cambios de entalpía en las etapas individuales*. El cambio total de entalpía del proceso es independiente del número de etapas y de la trayectoria que siga la reacción. Esta ley es una consecuencia del hecho de que la entalpía es una función de estado. Por lo tanto, se puede calcular el ΔH de cualquier proceso siempre y cuando se encuentre una trayectoria para la cual se conozca ΔH para cada etapa. Esto significa que un número relativamente pequeño de mediciones experimentales permite calcular el ΔH de un gran número de reacciones.

La ley de Hess aporta un medio útil para calcular cambios de energía que son difíciles de medir directamente. Por ejemplo, es imposible medir de forma directa la entalpía en el caso de la combustión de carbono para formar monóxido de carbono. La combustión de 1 mol de carbono con 0.5 moles de O_2 produce tanto CO como CO_2, dejando algún carbono sin reaccionar. Sin embargo, el carbono sólido y el monóxido de carbono pueden quemarse por completo en O_2 para producir CO_2. Por lo tanto, se pueden utilizar los cambios de entalpía de estas reacciones para calcular el calor de combustión del carbono.

IMAGINE

¿Qué proceso corresponde al cambio de entalpía de −88 kJ?



▲ **FIGURA 5.21 Diagrama de entalpía para la combustión de 1 mol de metano.** El cambio de entalpía de la reacción directa, en una etapa, es igual a la suma de los cambios de entalpía de la reacción en dos etapas: −890 kJ = −802 kJ + (−88 kJ).



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué efecto tienen los siguientes cambios sobre el ΔH de una reacción?

a) Invertir la reacción

b) Multiplicar los coeficientes de la ecuación de la reacción por 2

EJERCICIO RESUELTO 5.8 Uso de la ley de Hess para calcular ΔH

La entalpía de reacción para la combustión de C a CO_2 es –393.5 kJ/mol de C, y la entalpía para la combustión de CO a CO_2 es –283.0 kJ/mol de CO:

$$(1) \qquad C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393.5\text{ kJ}$$

$$(2) \qquad CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -283.0\text{ kJ}$$

Utilizando estos datos, calcule la entalpía para la combustión de C a CO:

$$(3) \qquad C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H = ?$$

SOLUCIÓN

Análisis Están dadas dos ecuaciones termoquímicas, y nuestro objetivo es combinarlas de tal forma que resulte la tercera ecuación y su cambio de entalpía.

Estrategia Se utilizará la ley de Hess. Para ello, primero se observa el número de moles de las sustancias entre los reactivos y productos de la ecuación objetivo, la número (3). Después se manipulan las ecuaciones (1) y (2) para obtener el mismo número de moles de estas sustancias, de tal manera que cuando se sumen las ecuaciones resultantes, se logre la ecuación objetivo. Al mismo tiempo, se da seguimiento a los cambios de entalpía, los cuales se suman.

Solución Para emplear las ecuaciones (1) y (2), se arreglan de manera que el $C(s)$ se encuentre del lado de los reactivos y el $CO(g)$ del lado de los productos, como en la reacción objetivo, ecuación (3). Puesto que la ecuación (1) tiene al $C(s)$ como reactivo, se puede utilizar esa ecuación tal como está. Sin embargo, es necesario invertir la ecuación (2) para que $CO(g)$ sea un producto. Recuerde que cuando las reacciones se invierten, el signo de ΔH también se invierte. Se colocan las dos ecuaciones de manera que puedan sumarse para obtener la ecuación deseada:

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393.5 \text{ kJ}$$
$$CO_2(g) \longrightarrow CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad -\Delta H = 283.0 \text{ kJ}$$
$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H = -110.5 \text{ kJ}$$

Cuando se suman las dos ecuaciones, el $CO_2(g)$ aparece en ambos lados de la flecha y, por lo tanto, se cancela. De igual manera, $\frac{1}{2}O_2(g)$ se elimina de cada lado.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El carbono se presenta en dos formas: grafito y diamante. La entalpía de la combustión del grafito es -393.5 kJ/mol, y la del diamante es -395.4 kJ/mol:

$$C(\textit{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393.5 \text{ kJ}$$
$$C(\textit{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -395.4 \text{ kJ}$$

Calcule el ΔH para la conversión de grafito en diamante:

$$C(\textit{grafito}) \longrightarrow C(\textit{diamante}) \qquad \Delta H = ?$$

Respuesta: $+1.9$ kJ

EJERCICIO RESUELTO 5.9 **Uso de tres ecuaciones con la ley de Hess para calcular ΔH**

Calcule ΔH para la reacción

$$2\,C(s) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g)$$

dadas las siguientes ecuaciones químicas y sus respectivos cambios de entalpía:

$$C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + H_2O(l) \qquad \Delta H = -1299.6 \text{ kJ}$$
$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393.5 \text{ kJ}$$
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -285.8 \text{ kJ}$$

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene una ecuación química, y se pide calcular su ΔH utilizando tres ecuaciones químicas y sus cambios de entalpía asociados.

Estrategia Se aplicará la ley de Hess sumando las tres ecuaciones o sus inversas y multiplicando cada una por un coeficiente adecuado, de tal forma que al sumarlas resulte la ecuación neta para la reacción de interés. Al mismo tiempo, se dará seguimiento a los valores del ΔH, invirtiendo sus signos si las reacciones se invirtieron y multiplicándolas por cualquier coeficiente empleado en la ecuación.

Solución Como la ecuación objetivo tiene al C_2H_2 como un producto, se invierte la primera ecuación; por lo tanto, cambia el signo del ΔH. La ecuación deseada tiene al $2\,C(s)$ como un reactivo, así que multiplicamos por 2 la segunda ecuación y su ΔH. La ecuación objetivo tiene al H_2 como reactivo, entonces la tercera ecuación queda intacta. Luego, de acuerdo con la ley de Hess, se suman las tres ecuaciones y sus cambios de entalpía:

$$2\,CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}O_2(g) \qquad \Delta H = 1299.6 \text{ kJ}$$
$$2\,C(s) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H = -787.0 \text{ kJ}$$
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -285.8 \text{ kJ}$$
$$2\,C(s) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) \qquad \Delta H = 226.8 \text{ kJ}$$

Cuando se suman las ecuaciones, se tienen 2 CO_2, $\frac{5}{2}$ O_2 y H_2O, en ambos lados de la flecha, los cuales se cancelan al escribir la ecuación neta.

Comprobación El procedimiento debe ser correcto porque se obtuvo la ecuación neta correcta. En casos como este, se debería regresar a las manipulaciones numéricas de los valores de ΔH, para asegurarse de que no se cometió un error con los signos.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el ΔH para la reacción

$$NO(g) + O(g) \longrightarrow NO_2(g)$$

dada la siguiente información:

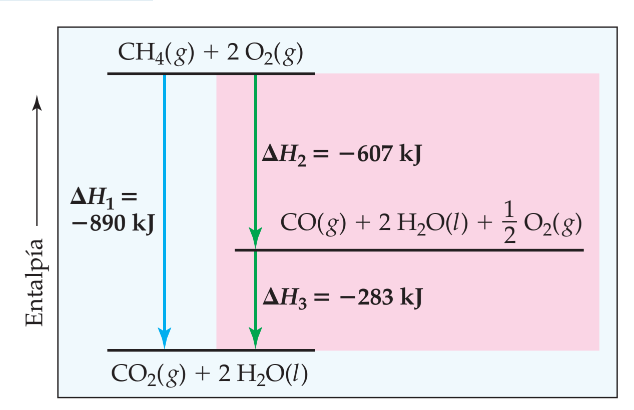
$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = -198.9 \text{ kJ}$$
$$O_3(g) \longrightarrow \tfrac{3}{2} O_2(g) \qquad \Delta H = -142.3 \text{ kJ}$$
$$O_2(g) \longrightarrow 2\,O(g) \qquad \Delta H = 495.0 \text{ kJ}$$

Respuesta: -304.1 kJ



IMAGINE

Suponga que la reacción global se modificó para producir 2 $H_2O(g)$ en vez de 2 $H_2O(l)$. ¿Qué valores de ΔH en el diagrama permanecerían intactos?



▲ **FIGURA 5.22 Diagrama de entalpía que ilustra la ley de Hess.** La reacción neta es la misma que en la figura 5.21, pero aquí se imaginan diferentes reacciones en nuestra versión de dos etapas. Siempre que se pueda escribir una serie de ecuaciones que sumadas den la ecuación necesitada, y se pueda conocer el valor de ΔH para todas las reacciones intermedias, es posible calcular el ΔH global.

El punto clave de estos ejemplos es que H es una función de estado, así que *para un conjunto particular de reactivos y productos, ΔH es el mismo sin importar si la reacción ocurre en una etapa o en una serie de etapas.* Se pone de relieve este aspecto dando un ejemplo más de un diagrama de entalpía y de la ley de Hess. Nuevamente puede emplearse la combustión de metano para formar CO_2 y H_2O, la reacción de la figura 5.21. Podemos visualizar una trayectoria diferente de dos etapas, con la formación inicial de CO, el cual después hace combustión hacia CO_2 (▶ **FIGURA 5.22**). No obstante que la trayectoria de dos etapas es distinta de la descrita en la figura 5.21, otra vez la reacción global tiene $\Delta H_1 = -890$ kJ. Como H es una función de estado, ambas trayectorias *deben* producir el mismo valor de ΔH. En la figura 5.22, eso significa que $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$. Pronto se verá que descomponiendo las reacciones en esta forma es posible obtener los cambios de entalpía para reacciones que son difíciles de realizar en el laboratorio.

5.7 ENTALPÍAS DE FORMACIÓN

Los métodos recién analizados permiten calcular los cambios de entalpía para una gran cantidad de reacciones, a partir de los valores tabulados de ΔH. Por ejemplo, hay extensas tablas de *entalpías de vaporización* (ΔH para convertir líquidos a gases), *entalpías de fusión* (ΔH para fusión de sólidos), *entalpías de combustión* (ΔH para la combustión de una sustancia en oxígeno), y así sucesivamente. Un proceso particularmente importante empleado para tabular datos termoquímicos es la formación de un compuesto a partir de sus elementos constitutivos. El cambio de entalpía asociado con este proceso se conoce como **entalpía de formación** (o *calor de formación*), ΔH_f, donde el subíndice f indica que la sustancia se *formó* a partir de sus elementos constitutivos.

La magnitud de cualquier cambio de entalpía depende de la temperatura, la presión y el estado (gas, líquido o forma sólida cristalina) de los reactivos y productos. Para comparar las entalpías de diferentes reacciones, debe definirse un conjunto de condiciones, conocido como *estado estándar*, en el que se tabulan la mayoría de las entalpías. El estado estándar de una sustancia es su forma pura a presión atmosférica (1 atm) y la temperatura de interés, que generalmente se elige como 298 K (25 °C).* El **cambio de entalpía estándar** de una reacción se define como el cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar. El cambio de entalpía estándar se denota con $\Delta H°$, donde el superíndice ° indica condiciones de estado estándar.

La **entalpía estándar de formación** de un compuesto, $\Delta H_f°$, es el cambio de entalpía de una reacción que forma un mol del compuesto a partir de sus elementos, con todas las sustancias en sus estados estándar:

Si: elementos (en estado estándar) $\longrightarrow$ compuesto (1 mol en estado estándar)
Entonces: $\Delta H = \Delta H_f°$

*La definición del estado estándar para los gases cambió a 1 bar (1 atm = 1.013 bar), una presión ligeramente más baja que 1 atm. Para la mayoría de los propósitos, este cambio representa muy poca diferencia en los cambios de entalpía estándar.

TABLA 5.3 • Entalpías de formación estándar, ΔH_f°, a 298 K

Sustancia	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetileno	$C_2H_2(g)$	226.7	Cloruro de hidrógeno	$HCl(g)$	−92.30
Amoniaco	$NH_3(g)$	−46.19	Fluoruro de hidrógeno	$HF(g)$	−268.60
Benceno	$C_6H_6(l)$	49.0	Yoduro de hidrógeno	$HI(g)$	25.9
Carbonato de calcio	$CaCO_3(s)$	−1207.1	Metano	$CH_4(g)$	−74.80
Óxido de calcio	$CaO(s)$	−635.5	Metanol	$CH_3OH(l)$	−238.6
Dióxido de carbono	$CO_2(g)$	−393.5	Propano	$C_3H_8(g)$	−103.85
Monóxido de carbono	$CO(g)$	−110.5	Cloruro de plata	$AgCl(s)$	−127.0
Diamante	$C(s)$	1.88	Bicarbonato de sodio	$NaHCO_3(s)$	−947.7
Etano	$C_2H_6(g)$	−84.68	Carbonato de sodio	$Na_2CO_3(s)$	−1130.9
Etanol	$C_2H_5OH(l)$	−277.7	Cloruro de sodio	$NaCl(s)$	−410.9
Etileno	$C_2H_4(g)$	52.30	Sacarosa	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	−2221
Glucosa	$C_6H_{12}O_6(s)$	−1273	Agua	$H_2O(l)$	−285.8
Bromuro de hidrógeno	$HBr(g)$	−36.23	Vapor de agua	$H_2O(g)$	−241.8

Por lo regular, se reportan valores de ΔH_f° a 298 K. Si un elemento existe en más de una forma en condiciones estándar, la forma más estable del elemento es la que normalmente se utiliza para la reacción de formación. Por ejemplo, la entalpía estándar de formación del etanol, C_2H_5OH, es el cambio de entalpía de la reacción:

$$2\,C(grafito) + 3\,H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l) \quad \Delta H_f^\circ = -277.7 \text{ kJ} \qquad [5.25]$$

La fuente elemental de oxígeno es O_2, no O ni O_3, porque el O_2 es la forma estable del oxígeno a 298 K y a presión atmosférica. De forma similar, la fuente elemental del carbono es el grafito y no el diamante, porque el grafito es la forma más estable (menor energía) a 298 K y a presión atmosférica (véase el ejercicio de práctica 5.8). De igual manera, la forma más estable del hidrógeno en condiciones estándar es el $H_2(g)$, así que este se utiliza como la fuente del hidrógeno en la ecuación 5.25.

La estequiometría de las reacciones de formación siempre indica que se produce un mol de la sustancia deseada, como en la ecuación 5.25. Como resultado, las entalpías estándar de formación se reportan en kJ/mol de la sustancia en formación. Algunos valores se presentan en la ▲ **TABLA 5.3**, y en el apéndice C se incluye una tabla más extensa.

Por definición, *la entalpía estándar de formación de la forma más estable de cualquier elemento es cero*, porque no se necesita una reacción de formación cuando el elemento ya se encuentra en su estado estándar. Así, los valores de ΔH_f° para el C(grafito), $H_2(g)$, $O_2(g)$ y los estados estándar de otros elementos son cero, por definición.



PIÉNSELO UN POCO

El ozono, $O_3(g)$, es una forma de oxígeno elemental producido durante una descarga eléctrica. ¿ΔH_f° para $O_3(g)$ es necesariamente cero?

EJERCICIO RESUELTO 5.10 Ecuaciones asociadas con entalpías de formación

¿Para cuál de las siguientes reacciones a 25 °C el cambio de entalpía representa una entalpía estándar de formación? Para las que no, ¿qué cambios se necesitan para convertirlas en una ecuación cuya ΔH es una entalpía de formación?

a) $2\,Na(s) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow Na_2O(s)$

b) $2\,K(l) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,KCl(s)$

c) $C_6H_{12}O_6(s) \longrightarrow 6\,C(diamante) + 6\,H_2(g) + 3\,O_2(g)$

SOLUCIÓN

Análisis La entalpía estándar de formación está representada por una reacción en la cual cada reactivo es un elemento en su estado estándar, y el producto es un mol del compuesto.

Estrategia Es necesario analizar cada ecuación para determinar: **1.** si la reacción es una en la cual se forma un mol de sustancia a partir de los elementos, y **2.** si los elementos reactivos están en sus estados estándar.

Solución En *a*) se forma 1 mol de Na_2O a partir de los elementos sodio y oxígeno en sus estados propios, Na sólido y O_2 gaseoso, respectivamente. Por consiguiente, el cambio de entalpía en la reacción *a*) corresponde a la entalpía estándar de formación.

En *b*), el potasio está dado como un líquido. Debe cambiarse a la forma sólida, su estado estándar a temperatura ambiente. Aún más, se forman dos moles de producto, así que el cambio de entalpía de la reacción, tal como está escrita, es el doble de la entalpía estándar de formación del KCl(*s*). La ecuación para la reacción de formación de 1 mol de KCl(*s*) es

$$K(s) + \frac{1}{2} Cl_2(g) \longrightarrow KCl(s)$$

La reacción *c*) no forma una sustancia a partir de sus elementos. En vez de ello, una sustancia se descompone en sus elementos, por lo que esta reacción debe invertirse. Después, el elemento carbono está dado como diamante, mientras que el grafito es el estado estándar del carbono a temperatura ambiente y 1 atm de presión. La ecuación que representa correctamente a la entalpía de formación de la glucosa a partir de sus elementos es

$$6\,C(grafito) + 6\,H_2(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación correspondiente a la entalpía estándar de formación del tetracloruro de carbono líquido (CCl_4).

Respuesta: $C(grafito) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l)$

Uso de las entalpías de formación para calcular las entalpías de reacción

Se puede emplear la ley de Hess y las tabulaciones de los valores de ΔH_f° como en la tabla 5.3 y el apéndice C, con la finalidad de calcular el cambio de entalpía estándar para cualquier reacción para la que conozcamos los valores de ΔH_f° de todos los reactivos y productos. Por ejemplo, considere la combustión de gas propano, $C_3H_8(g)$, para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ en condiciones estándar:

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$$

Esta ecuación se puede escribir como la suma de tres reacciones de formación:

$$C_3H_8(g) \longrightarrow 3\,C(s) + 4\,H_2(g) \qquad \Delta H_1 = -\Delta H_f^\circ[C_3H_8(g)] \qquad [5.26]$$

$$3\,C(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) \qquad \Delta H_2 = 3\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] \qquad [5.27]$$

$$4\,H_2(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H_3 = 4\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] \qquad [5.28]$$

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H_{rxn}^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \qquad [5.29]$$

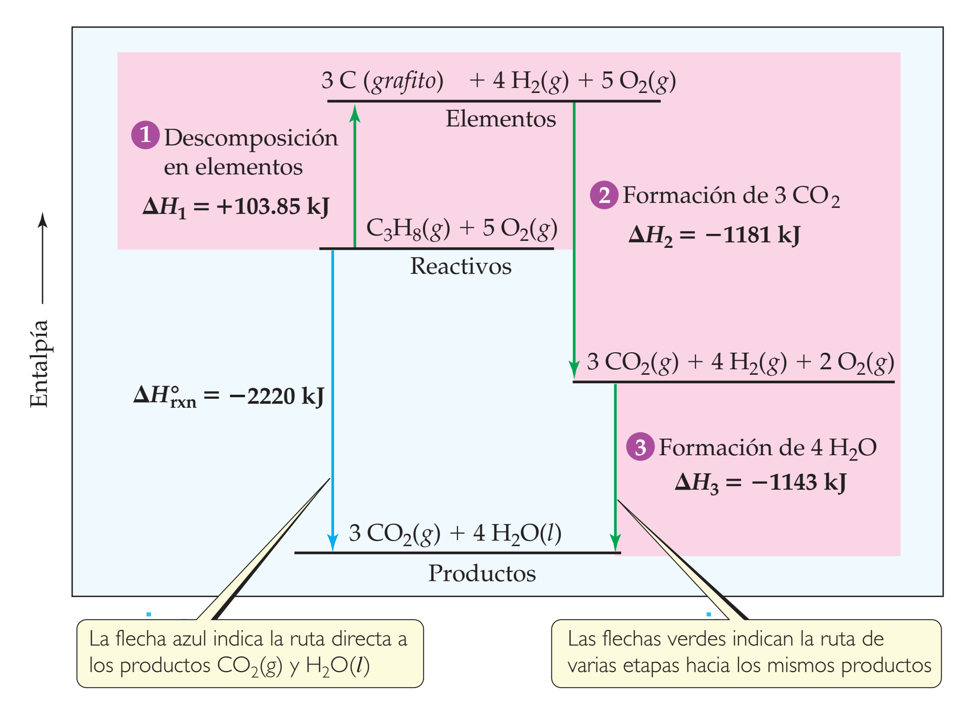
(Observe que algunas veces es útil agregar subíndices a los cambios de entalpía, como aquí se ha hecho, para así dar seguimiento a las asociaciones entre las reacciones y sus valores de ΔH).

Advierta que se utilizó la ley de Hess para representar el cambio de entalpía estándar para la ecuación 5.29, como la suma de los cambios de entalpía para las ecuaciones 5.26 a 5.28. Se pueden emplear los valores de la tabla 5.3 para calcular ΔH_{rxn}°:

$$\begin{aligned}\Delta H_{rxn}^\circ &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3\\ &= -\Delta H_f^\circ[C_3H_8(g)] + 3\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] + 4\Delta H_f^\circ[H_2O(l)]\\ &= -(-103.85\text{ kJ}) + 3(-393.5\text{ kJ}) + 4(-285.8\text{ kJ}) = -2220\text{ kJ} \qquad [5.30]\end{aligned}$$

La ▶ **FIGURA 5.23**, un diagrama de entalpía para la ecuación 5.29, muestra nuestra reacción de combustión de propano, dividida en tres reacciones. Varios aspectos de este cálculo dependen de las pautas analizadas en la sección 5.4.

1. **Descomposición.** La ecuación 5.26 es la inversa de la reacción de formación de $C_3H_8(g)$, así que el cambio de entalpía para esta reacción de descomposición es el negativo del valor de ΔH_f° para la reacción de formación del propano: $-\Delta H_f^\circ[C_3H_8(g)]$.



▲ **FIGURA 5.23** **Diagrama de entalpía para la combustión del propano.**

2. **Formación de CO_2.** La ecuación 5.27 es la reacción de formación para 3 moles de $CO_2(g)$. Como la entalpía es una propiedad extensiva, el cambio de entalpía para esta etapa es $3\Delta H_f^\circ\,[CO_2(g)]$.
3. **Formación de H_2O.** El cambio de entalpía para la ecuación 5.28, la formación de 4 moles de H_2O, es $4\Delta H_f^\circ\,[H_2O(l)]$. La reacción especifica que se produjo $H_2O(l)$, por lo que debe tenerse cuidado al utilizar el valor de ΔH_f° para $H_2O(l)$ y no para $H_2O(g)$.

Observe que en este análisis se supone que los coeficientes estequiométricos de la ecuación balanceada representan moles. Por lo tanto, para la ecuación 5.29, $\Delta H^\circ_{rxn} = -2220$ kJ representa el cambio de entalpía para la reacción de 1 mol de C_3H_8 y 5 moles de O_2, para formar 3 moles de CO_2 y 4 moles de H_2O. El producto del número de moles y el cambio de entalpía en kJ/mol tiene las unidades kJ: (número de moles) $\times$ (ΔH_f° en kJ/mol) $=$ kJ. Por lo tanto, el ΔH°_{rxn} se expresa en kJ.

Cualquier reacción puede dividirse en reacciones de formación, como aquí se ha mostrado. De esta forma, se obtiene el resultado general de que el cambio de entalpía estándar de una reacción es la suma de las entalpías estándar de formación de los productos, menos las entalpías estándar de formación de los reactivos:

$$\Delta H^\circ_{rxn} = \Sigma n\Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Sigma m\Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) \qquad [5.31]$$

El símbolo Σ (sigma) significa "la suma de", y n y m son los coeficientes estequiométricos de la ecuación química. El primer término a la derecha en la ecuación 5.31 representa las reacciones de formación de los productos, los cuales siguen el sentido directo en la ecuación química, es decir, se trata de elementos que reaccionan para formar productos. Este término es análogo a las ecuaciones 5.27 y 5.28. El segundo término a la derecha en la ecuación 5.31 representa la inversa de las reacciones de formación de los reactivos, como en la ecuación 5.26, lo cual justifica que este término vaya precedido por un signo menos.

EJERCICIO RESUELTO 5.11 **Cálculo de una entalpía de reacción mediante las entalpías de formación**

a) Calcule el cambio de entalpía estándar para la combustión de 1 mol de benceno, $C_6H_6(l)$, para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. ***b***) Compare la cantidad de calor producido por la combustión de 1.00 g de propano con el producido por 1.00 g de benceno.

SOLUCIÓN

Análisis ***a***) Se tiene una reacción [la combustión de $C_6H_6(l)$ para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$] y se pide calcular su cambio de entalpía estándar, $\Delta H°$. ***b***) Entonces es necesario comparar la cantidad de calor producido por la combustión de 1.00 g de C_6H_6 con el producido por 1.00 g de C_3H_8, cuya combustión ya se trató en el libro. (Véase las ecuaciones 5.29 y 5.30).

Estrategia ***a***) Se necesita escribir la ecuación balanceada para la combustión de C_6H_6. Entonces se consultan los valores de $\Delta H_f°$ en el apéndice C o en la tabla 5.3, y se aplica la ecuación 5.31 para calcular el cambio de entalpía de la reacción. ***b***) Se emplea la masa molar del C_6H_6 para sustituir el cambio de entalpía por mol por el cambio de entalpía por gramo. De modo similar, se utiliza la masa molar del C_3H_8 y el cambio de entalpía por mol calculado previamente en el texto, para determinar el cambio de entalpía por gramo de esa sustancia.

Solución

a) Se conoce que una reacción de combustión implica al $O_2(g)$ como reactivo. Así, la ecuación balanceada para la reacción de combustión de 1 mol de $C_6H_6(l)$ es

$$C_6H_6(l) + \tfrac{15}{2}O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

Puede calcularse $\Delta H°$ para esta reacción utilizando la ecuación 5.31 y los datos de la tabla 5.3. Recuerde multiplicar el valor de $\Delta H_f°$ de cada sustancia en la reacción por el coeficiente estequiométrico de la sustancia. También recuerde que el $\Delta H_f° = 0$ para cualquier elemento en su forma más estable en condiciones estándar, así que $\Delta H_f°[O_2(g)] = 0$:

$$\begin{aligned}\Delta H°_{rxn} &= [6\Delta H_f°(CO_2) + 3\Delta H_f°(H_2O)] - [\Delta H_f°(C_6H_6) + \tfrac{15}{2}\Delta H_f°(O_2)]\\ &= [6(-393.5\text{ kJ}) + 3(-285.8\text{ kJ})] - [(49.0\text{ kJ}) + \tfrac{15}{2}(0\text{ kJ})]\\ &= (-2361 - 857.4 - 49.0)\text{ kJ}\\ &= -3267\text{ kJ}\end{aligned}$$

b) Del ejemplo trabajado en el texto, $\Delta H° = -2220$ kJ para la combustión de 1 mol de propano. En el inciso *a*) de este ejercicio se determinó que $\Delta H° = -3267$ kJ para la combustión de 1 mol de benceno. Para obtener el calor de combustión por gramo de cada sustancia, se utilizan las masas molares para convertir moles a gramos:

$$C_3H_8(g):\quad (-2220\text{ kJ/mol})(1\text{ mol}/44.1\text{ g}) = -50.3\text{ kJ/g}$$
$$C_6H_6(l):\quad (-3267\text{ kJ/mol})(1\text{ mol}/78.1\text{ g}) = -41.8\text{ kJ/g}$$

Comentario Tanto el propano como el benceno son hidrocarburos. Como regla, la energía obtenida por la combustión de un gramo de un hidrocarburo está entre 40 y 50 kJ.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Con base en la tabla 5.3, calcule el cambio de entalpía para la combustión de 1 mol de etanol:

$$C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

Respuesta: -1367 kJ

EJERCICIO RESUELTO 5.12 **Cálculo de una entalpía de formación utilizando una entalpía de reacción**

El cambio de entalpía estándar para la reacción $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ es 178.1 kJ. Utilice la tabla 5.3 para calcular la entalpía estándar de formación del $CaCO_3(s)$.

SOLUCIÓN

Análisis Nuestro objetivo es obtener $\Delta H_f°[CaCO_3(s)]$.

Estrategia Se escribe la expresión para el cambio de entalpía estándar para la reacción:

$$\Delta H°_{rxn} = \Delta H_f°[CaO(s)] + \Delta H_f°[CO_2(g)] - \Delta H_f°[CaCO_3(s)]$$

Solución Al sustituir el valor dado de $\Delta H°_{rxn}$ y los valores conocidos de $\Delta H_f°$ de la tabla 5.3 o del apéndice C, se obtiene

$$178.1 = -635.5\text{ kJ} - 393.5\text{ kJ} - \Delta H_f°[CaCO_3(s)]$$

Al despejar $\Delta H_f°[CaCO_3(s)]$, se obtiene

$$\Delta H_f°[CaCO_3(s)] = -1207.1\text{ kJ/mol}$$

Comprobación Se esperaba que la entalpía de formación de un sólido estable como el carbonato de calcio fuera negativa, y así fue.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Dado el siguiente cambio de entalpía estándar, utilice las entalpías estándar de formación de la tabla 5.3 para calcular la entalpía estándar de formación del $CuO(s)$:

$$CuO(s) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + H_2O(l) \qquad \Delta H° = -129.7\text{ kJ}$$

Respuesta: -156.1 kJ/mol

5.8 ALIMENTOS Y COMBUSTIBLES

La mayoría de las reacciones químicas utilizadas para la producción de calor son reacciones de combustión. La energía liberada cuando un gramo de cualquier sustancia hace combustión es el **valor energético** de la sustancia. El valor energético de cualquier alimento o combustible se mide mediante la calorimetría.

Alimentos

La mayor parte de la energía que necesita nuestro cuerpo proviene de los carbohidratos y las grasas. Los carbohidratos conocidos como almidones se degradan en los intestinos en forma de glucosa, $C_6H_{12}O_6$. La glucosa es soluble en la sangre, y en el cuerpo humano se conoce como azúcar de la sangre. La sangre se encarga de transportar a la glucosa hacia las células, donde reacciona con el O_2 en una serie de etapas, para producir $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ y energía:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2803\text{ kJ}$$

La degradación de los carbohidratos es rápida, por lo que el cuerpo puede disponer rápidamente de su energía. Sin embargo, el cuerpo solo almacena una cantidad muy pequeña de carbohidratos. El valor energético promedio de los carbohidratos es de 17 kJ/g (4 kcal/g).*

Al igual que los carbohidratos, las grasas producen CO_2 y H_2O cuando se metabolizan. La reacción de la triestearina, $C_{57}H_{110}O_6$, una grasa común, es:

$$2\,C_{57}H_{110}O_6(s) + 163\,O_2(g) \longrightarrow 114\,CO_2(g) + 110\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -75{,}520\text{ kJ}$$

El cuerpo utiliza la energía química de los alimentos para mantener la temperatura corporal (véase el recuadro "La química y la vida" en la sección 5.5), para contraer los músculos, y para construir y reparar tejidos. Cualquier exceso de energía se almacena en forma de grasas, las cuales son idóneas para funcionar como la reserva de energía del cuerpo, por al menos dos razones: **1.** son insolubles en agua, lo que facilita su almacenamiento en el cuerpo, y **2.** producen más energía por gramo que cualquier proteína o carbohidrato, lo que las hace fuentes eficientes de energía en cuanto a masa. El valor energético promedio de las grasas es de 38 kJ/g (9 kcal/g).

La combustión de carbohidratos y grasas en una bomba calorimétrica da los mismos productos que cuando se metabolizan en el cuerpo. El metabolismo de proteínas produce menos energía que su combustión en un calorímetro, porque los productos son diferentes. Las proteínas contienen nitrógeno, el cual se libera en la bomba calorimétrica como N_2. En el cuerpo este nitrógeno termina principalmente como urea, $(NH_2)_2CO$. El cuerpo utiliza las proteínas sobre todo como materiales de construcción para las paredes de los órganos, la piel, el cabello, los músculos, etcétera. En promedio, el metabolismo de proteínas produce 17 kJ/g (4 kcal/g), al igual que los carbohidratos.

La ▼ **TABLA 5.4.** muestra los valores energéticos de algunos alimentos comunes. Las etiquetas de los alimentos empacados indican las cantidades que contienen de carbohidratos, grasas y proteínas en una porción promedio, así como la cantidad de energía que suministra una porción (◀ **FIGURA 5.24**).



IMAGINE

¿Cuál valor cambiaría más si esta etiqueta correspondiera a leche descremada y no a leche entera: gramos de grasa, gramos de carbohidrato total o gramos de proteína?



▲ **FIGURA 5.24 Etiqueta con datos nutricionales para leche entera.**

TABLA 5.4 • Composiciones y valores energéticos de algunos alimentos comunes

	Composición aproximada (% por masa)			Valor energético	
	Carbohidrato	Grasa	Proteína	kJ/g	kcal/g (Cal/g)
Carbohidrato	100	—	—	17	4
Grasa	—	100	—	38	9
Proteína	—	—	100	17	4
Manzanas	13	0.5	0.4	2.5	0.59
Cerveza†	1.2	—	0.3	1.8	0.42
Pan	52	3	9	12	2.8
Queso	4	37	28	20	4.7
Huevos	0.7	10	13	6.0	1.4
Dulce de leche	81	11	2	18	4.4
Judías verdes (ejotes)	7.0	—	1.9	1.5	0.38
Hamburguesa	—	30	22	15	3.6
Leche (entera)	5.0	4.0	3.3	3.0	0.74
Maníes	22	39	26	23	5.5

†Por lo regular, la cerveza contiene 3.5% de etanol, el cual tiene valor energético.

*Aunque los valores energéticos representan el calor *liberado* en una reacción de combustión, los valores energéticos se reportan como números positivos.

La cantidad de energía que requiere nuestro cuerpo varía considerablemente de acuerdo con factores como el peso, la edad y la actividad muscular. Se requieren aproximadamente 100 kJ por kilogramo de peso corporal por día para mantener el funcionamiento del cuerpo a un nivel mínimo. Una persona promedio de 70 kg (154 lb) gasta aproximadamente 800 kJ/h cuando realiza un trabajo ligero. Actividades intensas requieren 2000 kJ/h o más. Cuando el valor energético, o el contenido calórico, de nuestros alimentos excede la energía que se gasta, nuestro cuerpo almacena el excedente como grasa.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué libera la mayor cantidad de energía por gramo en su metabolismo: los carbohidratos, las proteínas o las grasas?

EJERCICIO RESUELTO 5.13 **Comparación de valores energéticos**

El apio contiene carbohidratos en forma de almidón y celulosa, que esencialmente tienen los mismos valores energéticos cuando hacen combustión en una bomba calorimétrica. Sin embargo, cuando se consume apio, nuestro cuerpo solo recibe valor energético del almidón. ¿Qué puede concluirse sobre la diferencia entre el almidón y la celulosa como alimentos?

SOLUCIÓN

Si la celulosa no aporta un valor energético, se debe concluir que en el cuerpo no se convierte en CO_2 y H_2O, como el almidón. Una diferencia leve, pero esencial, en la estructura del almidón y la celulosa explica por qué solo el almidón se degrada en glucosa en el cuerpo. La celulosa pasa por el cuerpo sin experimentar cambios químicos importantes. Sirve como fibra en la dieta, pero no proporciona valor calórico alguno.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La etiqueta con información nutricional en una botella de aceite de canola indica que 10 g de aceite tienen un valor energético de 86 kcal. Una etiqueta similar en una botella de jarabe para panqués indica que 60 mL (aproximadamente 60 g) tienen un valor energético de 200 kcal. Explique la diferencia.

Respuesta: El aceite tiene un valor energético de 8.6 kcal/g, mientras que el jarabe tiene un valor energético de aproximadamente 3.3 kcal/g. El valor energético más alto del aceite de canola se debe a que el aceite es básicamente pura grasa, mientras que el jarabe es una disolución de azúcares (carbohidratos) en agua. El aceite tiene un valor energético por gramo más alto; además, el jarabe está diluido en agua.

EJERCICIO RESUELTO 5.14 **Estimación del valor energético de un alimento mediante su composición**

a) Una porción de 28 g (1 oz) de un conocido cereal para el desayuno servido con 120 mL de leche descremada aporta 8 g de proteínas, 26 g de carbohidratos y 2 g de grasas. Con base en los valores energéticos promedio de estos tipos de sustancias, estime el valor energético (contenido calórico) de esta porción. ***b***) Una persona de peso promedio utiliza alrededor de 100 Cal/mi cuando corre o trota. ¿Cuántas porciones de este cereal suministran el valor energético requerido para correr 3 millas?

SOLUCIÓN

***a*) Análisis** El valor energético de la porción será la suma de los valores energéticos de las proteínas, los carbohidratos y las grasas.

Estrategia Se tienen las masas de las proteínas, los carbohidratos y las grasas contenidas en una porción. Podemos utilizar los datos de la tabla 5.4 para convertir estas masas a sus valores energéticos, lo que significa que pueden sumarse para obtener el valor energético total.

Solución

$$(8\text{ g proteínas})\left(\frac{17\text{ kJ}}{1\text{ g proteínas}}\right) + (26\text{ g carbohidratos})\left(\frac{17\text{ kJ}}{1\text{ g carbohidratos}}\right) +$$
$$(2\text{ g grasas})\left(\frac{38\text{ kJ}}{1\text{ g grasas}}\right) = 650\text{ kJ (a dos cifras significativas)}$$

Esto corresponde a 160 kcal:

$$(650\text{ kJ})\left(\frac{1\text{ kcal}}{4.18\text{ kJ}}\right) = 160\text{ kcal}$$

Recuerde que la Caloría nutricional equivale a 1 kcal. Así, la porción aporta 160 Cal.

***b*) Análisis** Aquí se plantea el problema inverso: calcular la cantidad de alimento que aporta un valor energético específico.

Estrategia El enunciado del problema menciona un factor de conversión entre Calorías y millas. La respuesta al inciso *a*) da un factor de conversión entre porciones y Calorías.

Solución Pueden utilizarse estos factores en un análisis dimensional directo para determinar el número de porciones necesarias, y redondearlas al número entero más cercano:

$$\text{Porciones} = (3\ \text{mi})\left(\frac{100\ \text{Cal}}{1\ \text{mi}}\right)\left(\frac{1\ \text{porción}}{160\ \text{Cal}}\right) = 2\ \text{porciones}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

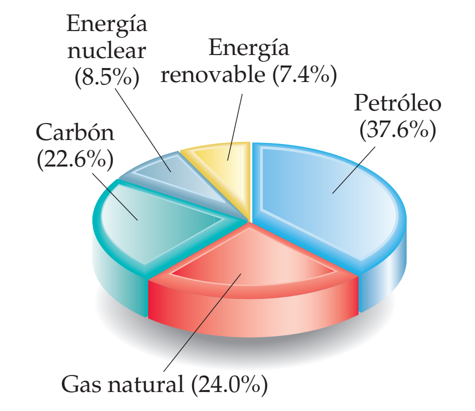
a) Los frijoles rojos contienen 62% de carbohidratos, 22% de proteínas y 1.5% de grasas. Estime su valor energético. ***b***) Durante una actividad muy ligera, como leer o ver televisión, un adulto promedio gasta alrededor de 7 kJ/min. ¿Cuántos minutos puede prolongarse tal actividad con la energía que suministra una porción de sopa de pollo con fideos que contiene 13 g de proteínas, 15 g de carbohidratos y 5 g de grasas?

Respuestas: ***a***) 15 kJ/g, ***b***) 100 min

Combustibles

Durante la combustión completa de combustibles, el carbono se convierte en CO_2 y el hidrógeno en H_2O, los cuales tienen grandes entalpías de formación negativas. En consecuencia, a mayor porcentaje de carbono e hidrógeno en un combustible, mayor valor energético. Por ejemplo, en la ▼ **TABLA 5.5**, compare las composiciones y los valores energéticos del carbón bituminoso y la madera. El carbón tiene un valor energético más alto debido a su mayor contenido de carbono.

En 2008 Estados Unidos consumió 1.05×10^{17} kJ de energía. Este valor corresponde a un consumo de energía promedio diario por persona de 9.4×10^5 kJ, lo cual es aproximadamente 100 veces mayor que las necesidades de energía alimentaria per cápita. Aunque la población de Estados Unidos solo constituye cerca del 4.5% de la población mundial, este país consume casi el 20% de la energía total en el mundo. La ◄ **FIGURA 5.25** ilustra las fuentes de esta energía.



▲ **FIGURA 5.25 Consumo de energía en Estados Unidos.** En 2008 Estados Unidos consumió un total de 1.05×10^{17} kJ de energía.

El carbón mineral o hulla, el petróleo y el gas natural, que son las fuentes principales de energía mundiales, se conocen como **combustibles fósiles**. Todos ellos se formaron a lo largo de millones de años, a partir de la descomposición de plantas y animales, y se están agotando a una tasa que rebasa por mucho su capacidad de regeneración.

El **gas natural** consiste en hidrocarburos gaseosos, compuestos de hidrógeno y carbono. Principalmente contiene metano (CH_4), con pequeñas cantidades de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}). En el ejercicio resuelto 5.11 se determinó el valor energético del propano. El **petróleo** es un líquido formado por cientos de compuestos, la mayoría de los cuales son hidrocarburos, y el resto consiste casi exclusivamente de compuestos orgánicos que contienen azufre, nitrógeno u oxígeno. La **hulla**, que es un sólido, contiene hidrocarburos de elevada masa molecular, así como compuestos que contienen azufre, oxígeno o nitrógeno. La hulla es el combustible fósil más abundante; las reservas pueden durar 100 años más con la tasa actual de consumo. Sin embargo, el uso del carbón genera diversos problemas.

TABLA 5.5 • Valores energéticos y composiciones de algunos combustibles comunes

	Composición elemental aproximada (% en masa)			
	C	H	O	Valor energético (kJ/g)
Madera (pino)	50	6	44	18
Hulla de antracita (Pensilvania)	82	1	2	31
Hulla bituminosa (Pensilvania)	77	5	7	32
Carbón vegetal	100	0	0	34
Petróleo crudo (Texas)	85	12	0	45
Gasolina	85	15	0	48
Gas natural	70	23	0	49
Hidrógeno	0	100	0	142

La hulla es una mezcla compleja de sustancias, y contiene componentes que ocasionan contaminación del aire. Cuando la hulla hace combustión, el azufre que contiene se convierte principalmente en dióxido de azufre, SO_2, un contaminante muy problemático del aire. Como el carbón es sólido, extraerlo de los depósitos subterráneos resulta caro y a menudo peligroso. Además, los depósitos de carbón no siempre están cercanos a los lugares de alto consumo de energía, lo que implica elevados costos de transportación.

Los combustibles fósiles liberan energía en las reacciones de combustión, las cuales idealmente solo producen CO_2 y H_2O. La producción de CO_2 se ha convertido en un importante asunto científico y de política pública porque preocupa que las crecientes concentraciones de CO_2 atmosférico estén causando cambios climáticos a nivel mundial. En diciembre del 2009, la Organización de las Naciones Unidas (ONU) realizó una Conferencia sobre el Cambio Climático, en Copenhague, Dinamarca, la cual reunió a alrededor de 15,000 participantes de unos 200 países, incluyendo a muchos líderes gubernamentales. Gran parte de las discusiones en esta conferencia estuvieron dedicadas a analizar el impacto del CO_2 atmosférico y las formas de implementar fuentes de energía alternativas. En el capítulo 18 se considerarán los aspectos ambientales del CO_2 atmosférico.



PIÉNSELO UN POCO

Buena parte de la investigación actual está dirigida hacia el empleo del gas hidrógeno, $H_2(g)$, como combustible. ¿Qué ventaja intrínseca tiene el hidrógeno como combustible en relación con el actual debate sobre el cambio climático?

Otras fuentes de energía

La *energía nuclear* es la energía liberada durante la fisión (división) o la fusión (combinación) de los núcleos de los átomos. Actualmente, la energía nuclear se utiliza para producir cerca del 21% de la energía eléctrica de Estados Unidos y constituye cerca del 8.5% de la producción total de energía de ese país (figura 5.25). En principio, la energía nuclear está libre de emisiones contaminantes, las cuales representan el mayor problema en la generación de energía a partir de combustibles fósiles. Sin embargo, las plantas de energía nuclear generan productos radiactivos de desecho y, por ello, su uso ha sido tema de fuertes controversias. En el capítulo 21 se analizarán asuntos relacionados con la producción de energía nuclear.

Tanto los combustibles fósiles como la energía nuclear son recursos energéticos *no renovables*, pues son recursos limitados que se consumen mucho más rápidamente de lo que se regeneran. Con el tiempo, estos combustibles se agotarán, aunque las estimaciones de cuándo ocurrirá esto varían mucho. Debido a que los recursos energéticos no renovables se agotarán en algún momento, actualmente se realizan numerosas investigaciones relacionadas con las **fuentes de energía renovable**, las cuales son esencialmente inagotables. Tales fuentes de energía incluyen la *energía solar*, la *energía eólica* producida mediante molinos de viento, la *energía geotérmica* que proviene del calor almacenado en el interior de la Tierra, la *energía hidroeléctrica* proveniente del flujo de los ríos, y la *energía de biomasa* que se obtiene de la energía de los cultivos y a partir de los desechos biológicos. Actualmente, los recursos renovables suministran cerca del 7.4% del consumo anual de energía en Estados Unidos; los recursos hidroeléctricos y la biomasa son las principales fuentes.

Satisfacer nuestras necesidades futuras de energía, sin duda, dependerá principalmente del desarrollo de la tecnología para aprovechar la energía solar con mayor eficiencia. La energía solar es la fuente de energía más grande del mundo. En un día despejado, cerca de 1 kJ de energía solar incide por cada metro cuadrado de la superficie terrestre cada segundo. La energía solar promedio que incide solamente sobre el 0.1% del territorio de Estados Unidos equivale a toda la energía que utiliza ese país en la actualidad. Es difícil aprovechar esta energía debido a que está diluida (es decir, se distribuye sobre una gran área), y varía con la hora del día y las condiciones climáticas. El uso eficiente de la energía solar dependerá del desarrollo de algunos medios para almacenar y distribuir la energía. Cualquier medio práctico para lograrlo implicará casi con certeza un proceso químico endotérmico, que posteriormente se pueda revertir para liberar calor. Una reacción como esta es la siguiente:

$$CH_4(g) + H_2O(g) + \text{calor} \longleftrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g)$$

Esta reacción procede en sentido directo a altas temperaturas, y se puede llevar a cabo dentro de un horno solar. El CO y el H_2 formados en la reacción pueden almacenarse para una reacción posterior, y el calor liberado podría aprovecharse para realizar trabajo útil.

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Los retos científicos y políticos de los biocombustibles

Uno de los más grandes retos por enfrentar en el siglo XXI es la producción de abundantes fuentes de energía, tanto en alimentos como en combustibles. En el intervalo de 1960 a 2000 la población mundial creció más del doble, de casi 3 mil millones a más de 6 mil millones de personas. Y continúa creciendo con una rapidez de 750 millones por década; a fines de 2009, la población global era de 6,800 millones de habitantes. Una creciente población ejerce una fuerte demanda sobre el abastecimiento de alimentos a nivel mundial, especialmente en Asia y África, que en conjunto conforman el 75% de la población mundial.

Una población en aumento también incrementa las demandas de la producción de combustibles destinados al transporte, la producción industrial, la generación de electricidad y los sistemas de calefacción. Por otro lado, muchas de las naciones más pobladas, como China e India, han logrado una notable mejora en la calidad de vida de sus ciudadanos. A medida que esos países se modernizan, incrementan significativamente su consumo de energía per cápita, para automóviles, nuevas industrias, hogares modernos y avances tecnológicos. Por ejemplo, en China el consumo de energía per cápita prácticamente se duplicó entre 1990 y 2010 (sin embargo, la cifra aún representa menos del 20% del consumo per cápita de Estados Unidos).

En 2009 el consumo mundial de energía en forma de combustible fue de 5×10^{17} kJ, un número impresionante que se cree será del orden de 7×10^{17} kJ en 2030. Más del 80% de los actuales requerimientos energéticos proviene de la combustión de fuentes fósiles no renovables, especialmente del petróleo. La sobreexplotación ha elevado el costo de los combustibles derivados del petróleo. Además, es frecuente que la exploración de nuevos pozos petroleros genere daños en regiones ambientalmente sensibles, como el Refugio Nacional de Vida Silvestre de la zona Ártica. Así, incrementar el abastecimiento de petróleo se convierte en un importante asunto político y social.

La dependencia mundial del petróleo se debe en gran parte a que proporciona combustibles líquidos, como la gasolina, que son fundamentales para las necesidades de transportación. Una de las alternativas más prometedoras (aunque controversial) a los combustibles derivados del petróleo es la de los *biocombustibles*, que son combustibles líquidos obtenidos a partir de materia biológica. El proceso más común para producir biocombustibles es transformar los azúcares de las plantas y otros carbohidratos en combustibles líquidos. La energía almacenada en los carbohidratos producida en la fotosíntesis (ecuación 5.32) es mayor que la energía en el H_2O y CO_2; así, la fotosíntesis es una manera de "almacenar" la energía solar en las plantas.

El biocombustible que más comúnmente se produce es el *bioetanol*, que es el etanol (C_2H_5OH) producto de la fermentación de los carbohidratos de las plantas. El valor energético del etanol es cerca de dos tercios del que tiene la gasolina y, por lo tanto, es comparable al del carbón (tabla 5.5). Estados Unidos y Brasil dominan la producción de bioetanol, y juntos abastecen el 85% del total mundial.

En Estados Unidos, casi todo el bioetanol que se produce actualmente se elabora a partir del maíz amarillo apto para la alimentación (▶ **FIGURA 5.26**). La glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en el maíz se convierte a etanol y CO_2:

$$C_6H_{12}O_6(s) \longrightarrow 2\,C_2H_5OH(l) + 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H = 15.8\text{ kJ}$$

Observe que esta reacción es *anaeróbica* —ya que no implica al $O_2(g)$— y que el cambio de entalpía es positivo y mucho menor en magnitud que para la mayoría de las reacciones de combustión. Otros carbohidratos son susceptibles de convertirse en etanol de forma similar.

La producción de bioetanol a partir del maíz genera controversia por dos razones fundamentales. Primero, el cultivo y el transporte del maíz son procesos que consumen mucha energía, y su cultivo requiere del uso de fertilizantes. Se estima que la *recuperación de energía* del bioetanol derivado del maíz es solo del 34%, es decir, por cada 1.00 J de energía que se destina a producir maíz, se obtiene 1.34 J de energía en la forma de bioetanol. Segundo, el empleo del maíz como materia prima para la elaboración de bioetanol compite con su empleo como un importante eslabón de la cadena alimenticia (lo que genera el llamado debate "alimento contra combustible"). En particular, destinar los cultivos de maíz a la producción de etanol ha elevado los precios de los alimentos, incluyendo la carne (porque el maíz se utiliza para alimentar al ganado). Buena parte de la investigación actual se enfoca en la formación de bioetanol a partir de plantas *celulósicas*, que contienen la estructura del carbohidrato celulosa. La celulosa no se metaboliza fácilmente (véase el ejercicio resuelto 5.13), por lo que no compite contra el abasto para la alimentación. Sin embargo, la química para convertir celulosa en etanol es mucho más compleja que la empleada con el maíz. El bioetanol celulósico podría producirse mediante plantas no alimenticias de rápido crecimiento, como hierbas y pastizales, las cuales por sí mismas son rápidamente renovables sin el uso de fertilizantes.

Como lo muestra la fotografía al inicio de este capítulo, la industria brasileña de bioetanol emplea caña de azúcar como materia prima. La caña de azúcar crece mucho más rápido que el maíz sin necesidad de fertilizantes. Debido a estas diferencias, la recuperación energética en la caña de azúcar es mucho más alta que en el maíz. Se estima que por cada 1.0 J de energía gastado en el cultivo y procesamiento de la caña de azúcar, se producen 8.0 J de energía como bioetanol. Como el clima en Brasil es ideal para cultivar la caña, el gobierno de ese país inició la inversión en la década de 1970 con la intención de utilizar la caña de azúcar como una importante fuente de combustible.

Otros biocombustibles que también son parte importante de la economía mundial incluyen al *biodiésel*, un sustituto del diésel, derivado del petróleo. Usualmente el biodiésel se produce a partir de cultivos que tienen un alto contenido de aceite, como la soya y la canola. También puede producirse mediante grasa animal y aceite vegetal provenientes de los desechos de la industria alimenticia y restaurantera.

Los biocombustibles experimentan combustión en la presencia de $O_2(g)$ para producir $CO_2(g)$, $H_2O(g)$, y energía en forma de calor, tanto como los hidrocarburos. Debido a que el $CO_2(g)$ es un producto, el uso de biocombustibles es parte del debate internacional sobre el dióxido de carbono y el cambio climático. Este tema se analizará en el capítulo 18.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 5.89, 5.90, 5.111, 5.119



▲ **FIGURA 5.26 El maíz, fuente de alimento y de bioetanol.** Los azúcares en los núcleos del maíz alimenticio pueden emplearse como alimento o como materia prima de fermentación para el etanol.

Las plantas emplean la energía solar en la *fotosíntesis*, la reacción en la cual la luz solar se utiliza para convertir CO_2 y H_2O en carbohidratos y O_2. Una reacción fotosintética común produce el azúcar de la glucosa:

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) + \text{luz solar} \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \qquad [5.32]$$

En esencia, la fotosíntesis es el proceso inverso de la combustión en la que CO_2 y H_2O se consumen para producir O_2 y una molécula orgánica. La fotosíntesis es parte importante del ecosistema terrestre porque lo abastece de O_2 atmosférico, produce moléculas ricas en energía que pueden utilizarse como combustible, y consume algún CO_2 atmosférico.

Quizá la manera más directa de utilizar la energía del Sol es convertirla directamente en electricidad mediante dispositivos fotovoltaicos, en ocasiones llamados *celdas solares*. La eficiencia de la conversión de energía solar mediante dichos dispositivos se ha incrementado de manera drástica durante los últimos años. Las celdas fotovoltaicas son indispensables para la generación de energía que consumen los vehículos y las estaciones espaciales, como la Estación Espacial Internacional que se encuentra en órbita alrededor de la Tierra. Los avances tecnológicos han aportado paneles solares más duraderos, que generan energía eléctrica con mayor eficiencia y son más económicos. Sin duda, el futuro de la energía solar es, al igual que el Sol, bastante brillante.

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO Conjunción de conceptos

La trinitroglicerina, $C_3H_5N_3O_9$ (a la cual se le conoce simplemente como nitroglicerina), se utiliza ampliamente como explosivo. Alfred Nobel la empleó para fabricar dinamita en 1866. Resulta un tanto sorprendente que también se le utilice como medicamento, para aliviar la angina de pecho (dolores causados por el bloqueo parcial de las arterias que salen del corazón para irrigar el cuerpo), ya que dilata los vasos sanguíneos. La entalpía de descomposición de la trinitroglicerina a 1 atm de presión y 25 °C para formar gas nitrógeno, gas dióxido de carbono, agua líquida y gas oxígeno es −1541.4 kJ/mol. ***a***) Escriba la ecuación química balanceada para la descomposición de la trinitroglicerina. ***b***) Calcule el calor estándar de formación de la trinitroglicerina. ***c***) Una dosis estándar de trinitroglicerina para el alivio de angina de pecho es de 0.60 mg. Si la muestra se oxida en el cuerpo (¡no de manera explosiva!) para convertirse en gas nitrógeno, gas dióxido de carbono y agua líquida, ¿cuál es el número de calorías que se libera? ***d***) Una forma común de la trinitroglicerina se funde alrededor de los 3 °C. A partir de esta información y de la fórmula de la sustancia, ¿esperaría usted que se tratara de un compuesto molecular o iónico? Explique su respuesta. ***e***) Describa las distintas conversiones de formas de energía que ocurren cuando se utiliza trinitroglicerina como explosivo para romper las laderas rocosas durante la construcción de carreteras.

SOLUCIÓN

a) La forma general de la ecuación que debe balancearse es

$$C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow N_2(g) + CO_2(g) + H_2O(l) + O_2(g)$$

Después, se balancea en la forma usual. Para obtener un número par de átomos de nitrógeno en el lado izquierdo, la fórmula para $C_3H_5N_3O_9$ se multiplica por 2, lo cual da 3 moles de N_2, 6 moles de CO_2 y 5 moles de H_2O. Todo está balanceado excepto por el oxígeno. Se tiene un número impar de átomos de oxígeno en el lado derecho. El oxígeno puede balancearse utilizando $\frac{1}{2}$ mol de O_2 en el lado derecho:

$$2\,C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 3\,N_2(g) + 6\,CO_2(g) + 5\,H_2O(l) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g)$$

Se multiplica la ecuación por 2 para convertir todos los coeficientes a números enteros:

$$4\,C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6\,N_2(g) + 12\,CO_2(g) + 10\,H_2O(l) + O_2(g)$$

(A la temperatura de la explosión, el agua es un gas. La rápida expansión de los productos gaseosos crea la fuerza de una explosión).

b) El calor de formación es el cambio de entalpía en la ecuación química balanceada:

$$3\,C(s) + \tfrac{3}{2}\,N_2(g) + \tfrac{5}{2}\,H_2(g) + \tfrac{9}{2}\,O_2(g) \longrightarrow C_3H_5N_3O_9(l) \qquad \Delta H_f^\circ = ?$$

Puede obtenerse el valor de ΔH_f° mediante la ecuación para el calor de descomposición de trinitroglicerina:

$$4\,C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6\,N_2(g) + 12\,CO_2(g) + 10\,H_2O(l) + O_2(g)$$

El cambio de entalpía en esta reacción es $4(-1541.4\text{ kJ}) = -6165.6\text{ kJ}$. [Es necesario multiplicar por 4 porque existen 4 moles de $C_3H_5N_3O_9(l)$ en la ecuación balanceada]. Este cambio de entalpía está dado por la suma de los calores de formación de los productos menos los calores de formación de los reactivos, cada uno multiplicado por su coeficiente en la ecuación balanceada:

$$-6165.6\text{ kJ} = \left\{6\Delta H_f^\circ[N_2(g)] + 12\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] + 10\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] + \Delta H_f^\circ[O_2(g)]\right\} - 4\Delta H_f^\circ\,[C_3H_5N_3O_9(l)]$$

Por definición, los valores de ΔH_f° para $N_2(g)$ y $O_2(g)$ son cero. Al buscar los valores para $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$ en la tabla 5.3, se encuentra que:

$$-6165.6 \text{ kJ} = 12(-393.5 \text{ kJ}) + 10(-285.8 \text{ kJ}) - 4\Delta H_f^\circ[C_3H_5N_3O_9(l)]$$
$$\Delta H_f^\circ[C_3H_5N_3O_9(l)] = -353.6 \text{ kJ/mol}$$

c) Se sabe que la oxidación de 1 mol de $C_3H_5N_3O_9(l)$ produce 1541.4 kJ. Es necesario calcular el número de moles en 0.60 mg de $C_3H_5N_3O_9(l)$:

$$(0.60 \times 10^{-3} \text{ g } C_3H_5N_3O_9)\left(\frac{1 \text{ mol } C_3H_5N_3O_9}{227 \text{ g } C_3H_5N_3O_9}\right)\left(\frac{1541.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_3H_5N_3O_9}\right) = 4.1 \times 10^{-3} \text{ kJ}$$
$$= 4.1 \text{ J}$$

d) Como la trinitroglicerina se funde por debajo de la temperatura ambiente, cabe esperar que sea un compuesto molecular. Con pocas excepciones, las sustancias iónicas por lo general son materiales duros y cristalinos que se funden a temperatura elevada. (Secciones 2.6 y 2.7) Además, la forma molecular sugiere que se trata de una sustancia molecular. Todos los elementos de los cuales se compone son no metales.

e) La energía almacenada en la trinitroglicerina es energía potencial química. Cuando la sustancia reacciona de manera explosiva, forma sustancias tales como dióxido de carbono, agua y gas nitrógeno, los cuales tienen la energía potencial más baja. En el transcurso de la transformación química, la energía se libera en forma de calor; los productos gaseosos de la reacción son muy calientes. Esta energía calorífica tan alta se transfiere al entorno; los gases se expanden en el entorno, que podría estar constituido por materiales sólidos. Se realiza trabajo por el desplazamiento de los materiales sólidos al impartirles energía cinética. Por ejemplo, un trozo de roca podría salir despedido hacia arriba. Ha adquirido energía cinética por la transferencia de energía a partir de los gases calientes en expansión. Conforme la roca se eleva, su energía cinética se transforma en energía potencial. Al final, nuevamente volverá a adquirir energía cinética al caer hacia el suelo. Cuando la roca choca contra el piso, su energía cinética se convierte en su mayor parte en energía térmica, aunque también podría realizar algo de trabajo sobre el entorno.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 5.1 La **termodinámica** es el estudio de la energía y sus transformaciones. Este capítulo se enfoca en la **termoquímica**, las transformaciones de energía, especialmente el calor, durante las reacciones químicas.

Un objeto puede tener energía de dos tipos: **1. energía cinética**, que es la energía debida al movimiento del objeto, y **2. energía potencial**, que es la energía que posee el objeto en virtud de su posición relativa frente a otros objetos. Por ejemplo, un electrón que se mueve cerca de un protón tiene energía cinética debido a su movimiento, y energía potencial por la atracción electrostática del protón. La unidad del SI para la energía es el **joule** (J): $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$. Otra unidad de energía común es la **caloría** (cal), que se definió originalmente como la cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura de 1 g de agua en 1 °C: 1 cal = 4.184 J.

Al estudiar las propiedades termodinámicas, se define una cantidad específica de materia como el **sistema**. Todo lo que está fuera del sistema se denomina el **entorno**. Cuando se estudia una reacción química, el sistema, por lo general, se compone de los reactivos y de los productos. Un sistema cerrado puede intercambiar energía, pero no materia con el entorno. Se puede transferir energía entre el sistema y el entorno en forma de trabajo o calor. El **trabajo** es la energía necesaria para mover un objeto en contra de una **fuerza**. El **calor** es la energía que se transfiere de un objeto caliente a uno más frío. La **energía** es la capacidad de realizar un trabajo o de transferir calor.

SECCIÓN 5.2 La **energía interna** de un sistema es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de sus partes componentes. La energía interna de un sistema puede cambiar debido a la energía que se transfiere entre el sistema y el entorno. De acuerdo con la **primera ley de la termodinámica**, el cambio en la energía interna de un sistema, ΔE, es la suma del calor, q, transferido hacia o desde el sistema y el trabajo, w, realizado por el sistema o sobre este: $\Delta E = q + w$. Tanto q como w tienen un signo que indica la dirección de la transferencia de energía. Cuando se transfiere calor del entorno al sistema, $q > 0$. De forma similar, cuando el entorno realiza trabajo sobre el sistema, $w > 0$. En un proceso **endotérmico** el sistema absorbe calor del entorno; en un proceso **exotérmico** el sistema libera calor al entorno.

La energía interna, E, es una **función de estado**. El valor de cualquier función de estado solo depende del estado o de la condición del sistema y no de los detalles de cómo llegó a dicho estado. El calor, q, y el trabajo, w, no son funciones de estado; sus valores dependen de la forma particular en la que un sistema cambia su estado.

SECCIONES 5.3 Y 5.4 Cuando se produce o se consume un gas durante una reacción química que ocurre a presión constante, el sistema podría realizar **trabajo presión-volumen** (***P-V***) contra la presión que prevalece en el entorno. Por esta razón, definimos una nueva función de estado llamada **entalpía**, H, la cual está relacionada con la energía: $H = E + PV$. En sistemas donde solo está implicado el trabajo presión-volumen, el cambio en la entalpía de un sistema, ΔH, es igual al calor ganado o perdido por el sistema a presión constante: $\Delta H = q_p$ (el subíndice p denota presión constante). En un proceso endotérmico, $\Delta H > 0$; para un proceso exotérmico, $\Delta H < 0$.

En un proceso químico, la **entalpía de reacción** es la entalpía de los productos menos la entalpía de los reactivos: $\Delta H_{rxn} = H$ (productos) $- H$ (reactivos). Las entalpías de reacción siguen algunas reglas sencillas: **1.** La entalpía de una reacción es proporcional a la cantidad de reactivo que reacciona. **2.** Invertir una reacción modifica el signo de ΔH. **3.** La entalpía de reacción depende de los estados físicos de los reactivos y de los productos.

SECCIÓN 5.5 La cantidad de calor que se transfiere entre el sistema y su entorno se mide experimentalmente mediante un **calorímetro**, el cual mide el cambio de la temperatura que acompaña al proceso. El cambio de temperatura de un calorímetro depende de su **capacidad calorífica**, la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura

en 1 K. A la capacidad calorífica de un mol de una sustancia pura se le llama **capacidad calorífica molar**; para un gramo de la sustancia, se utiliza el término **calor específico**. El agua tiene un calor específico muy alto, 4.18 J/g-K. La cantidad de calor, q, que absorbe una sustancia es el producto de su calor específico (C_s), su masa y su cambio de temperatura: $q = C_s \times m \times \Delta T$.

Si se lleva a cabo un experimento de calorimetría en condiciones de presión constante, el calor transferido proporciona una medida directa del cambio de entalpía de la reacción. La calorimetría a volumen constante se lleva a cabo en un recipiente de volumen fijo llamado **bomba calorimétrica**. Las bombas calorimétricas se utilizan para medir el calor generado en las reacciones de combustión. El calor transferido en condiciones de volumen constante es igual a ΔE. Se pueden aplicar correcciones a los valores de ΔE para obtener las entalpías de combustión.

SECCIÓN 5.6 Debido a que la entalpía es una función de estado, ΔH solo depende de los estados inicial y final del sistema. Así, el cambio de entalpía de un proceso es el mismo si el proceso se lleva a cabo en una sola etapa o mediante una serie de etapas. La **ley de Hess** establece que si una reacción se lleva a cabo en una serie de etapas, el ΔH de la reacción será igual a la suma de los cambios de entalpía de las etapas. Por lo tanto, podemos calcular ΔH para cualquier proceso, siempre y cuando podamos representar el proceso como una serie de etapas, para las cuales se conozca ΔH.

SECCIÓN 5.7 La **entalpía de formación**, ΔH_f, de una sustancia es el cambio de entalpía para la reacción en la que dicha sustancia se forma a partir de sus elementos constituyentes. El **cambio de entalpía estándar** de una reacción, ΔH°, es el cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos se encuentran a una presión de 1 atm y a una temperatura específica, por lo general de 298 K (25 °C). Al combinar estos conceptos resulta que la **entalpía estándar de formación**, ΔH_f°, de una sustancia es el cambio de entalpía de la reacción que forma un mol de la sustancia a partir de sus elementos en su forma más estable con todos los reactivos y los productos a 1 atm de presión, y por lo general a 298 K. Para cualquier elemento en su estado más estable a 298 K y 1 atm de presión, $\Delta H_f^\circ = 0$. El cambio de entalpía estándar para cualquier reacción se puede calcular fácilmente a partir de las entalpías estándar de formación de los reactivos y productos en la reacción:

$$\Delta H^\circ_{rxn} = \Sigma n\Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Sigma m\Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

SECCIÓN 5.8 El **valor energético** de una sustancia es el calor liberado cuando un gramo de la sustancia hace combustión. Diferentes tipos de alimentos tienen distintos valores energéticos y diferentes capacidades para almacenarse en el cuerpo. Los combustibles más comunes son los hidrocarburos que se encuentran en los **combustibles fósiles**, tales como **gas natural**, **petróleo** y **carbón mineral**. Este último es el combustible fósil más abundante, pero el azufre presente en el carbón mineral provoca contaminación en el aire. Las **fuentes de energía renovable** incluyen la energía solar, energía eólica, biomasa y energía hidroeléctrica. La energía nuclear no utiliza combustibles fósiles, pero genera serios problemas con el manejo de los desechos. El reto de proporcionar energía para el mundo tiene implicaciones políticas y sociales en las áreas de abastecimiento de alimentos y en el medio ambiente.

HABILIDADES CLAVE

- Convertir unidades de energía. (Sección 5.1)
- Distinguir entre el sistema y el entorno en termodinámica. (Sección 5.1)
- Enunciar la primera ley de la termodinámica. (Sección 5.2)
- Comprender el concepto de una función de estado y ser capaz de dar ejemplos. (Sección 5.2)
- Expresar las relaciones entre las cantidades q, w, ΔE y ΔH. Aprender las convenciones de sus signos, incluyendo la relación entre los signos de q y ΔH, para determinar si un proceso es exotérmico o endotérmico. (Secciones 5.2 y 5.3)
- Utilizar las ecuaciones termoquímicas para relacionar la cantidad de energía calorífica transferida en reacciones a presión constante (ΔH) con la cantidad de sustancia que participa en la reacción. (Sección 5.4)
- Calcular la transferencia de calor en un proceso a partir de mediciones de temperatura, junto con las capacidades caloríficas o calores específicos (calorimetría). (Sección 5.5)
- Utilizar la ley de Hess para determinar los cambios de entalpía de las reacciones. (Sección 5.6)
- Utilizar las entalpías estándar de formación para calcular el ΔH° de las reacciones. (Sección 5.7)

ECUACIONES CLAVE

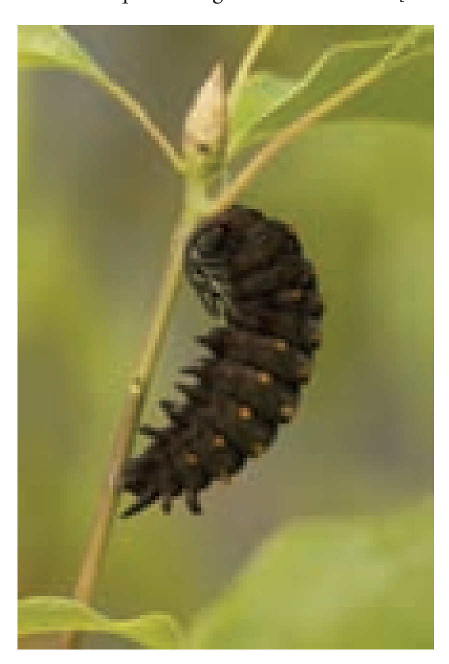
• $E_k = \frac{1}{2}mv^2$	[5.1]	Energía cinética
• $\Delta E = E_{final} - E_{inicial}$	[5.4]	Cambio en la energía interna
• $\Delta E = q + w$	[5.5]	Relaciona el cambio en la energía interna con el calor y el trabajo (la primera ley de la termodinámica)
• $w = -P\,\Delta V$	[5.8]	Trabajo realizado por un gas en expansión a presión constante
• $\Delta H = \Delta E + P\,\Delta V = q_P$	[5.10]	Cambio de entalpía a presión constante
• $q = C_s \times m \times \Delta T$	[5.22]	Calor ganado o perdido según el calor específico, la masa y el cambio de temperatura
• $\Delta H^\circ_{rxn} = \Sigma n\Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Sigma m\Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$	[5.31]	Cambio de entalpía estándar de una reacción

EJERCICIOS

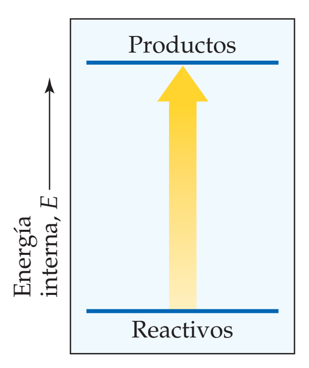
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

5.1 Imagine un libro que cae de un estante. En un momento específico de la caída, el libro tiene una energía cinética de 24 J y una energía potencial con respecto al piso de 47 J. ***a***) ¿Cómo cambian la energía cinética y la energía potencial del libro durante su caída? ***b***) ¿Cuál es su energía cinética total justo antes de que toque el piso? ***c***) Si un libro más pesado cae desde el mismo estante, ¿tendría la misma energía cinética al golpear el suelo? [Sección 5.1]

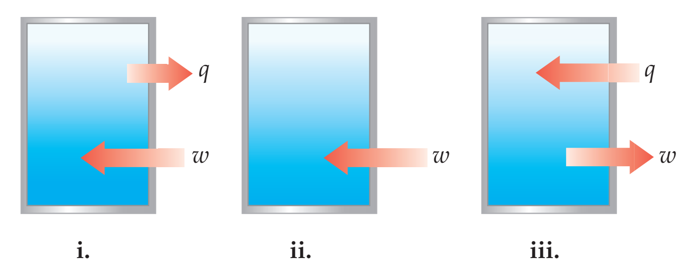
5.2 La foto anexa muestra a una oruga trepando por una ramita. ***a***) Conforme la oruga trepa, su energía potencial se incrementa. ¿Qué fuente de energía se emplea para efectuar este cambio en la energía potencial? ***b***) Si la oruga es el sistema, ¿es posible predecir el signo de q cuando la oruga sube por la pequeña rama? ***c***) ¿La oruga realiza trabajo al trepar por la ramita? Explique su respuesta. ***d***) ¿El trabajo efectuado al recorrer 30 cm sobre la rama dependerá de la rapidez con que trepa la oruga? *e*) ¿El cambio en la energía potencial depende de la velocidad con que la oruga recorre la rama? [Sección 5.1]



5.3 Considere el diagrama de energía que acompaña a este ejercicio. ***a***) ¿Este diagrama representa un aumento o una disminución en la energía interna del sistema? ***b***) ¿Qué signo se otorga a ΔE para este proceso? ***c***) Si no existe trabajo asociado con el proceso, ¿es exotérmico o endotérmico? [Sección 5.2].

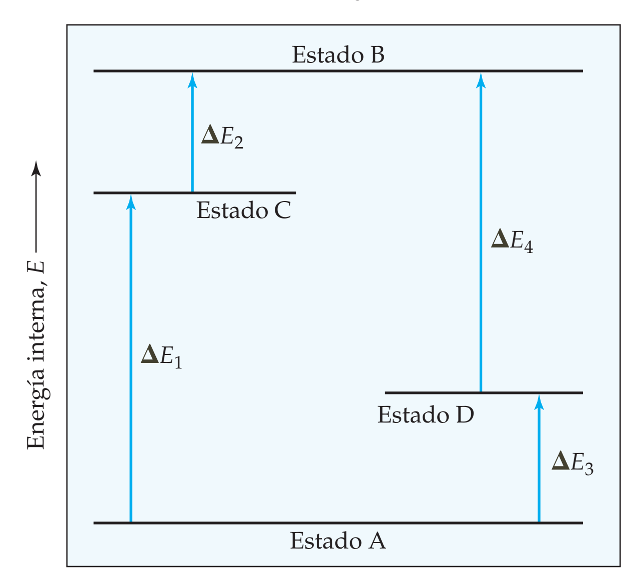


5.4 El contenido de la caja cerrada en cada una de las siguientes ilustraciones representa un sistema, y las flechas muestran los cambios del sistema durante cierto proceso. Las longitudes de las flechas representan las magnitudes relativas de q y w. ***a***) ¿Cuál de estos procesos es endotérmico? ***b***) ¿Para cuál de estos procesos, si acaso, $\Delta E < 0$? ***c***) ¿Para cuál proceso, si acaso, existe una ganancia neta de energía interna? [Sección 5.2]



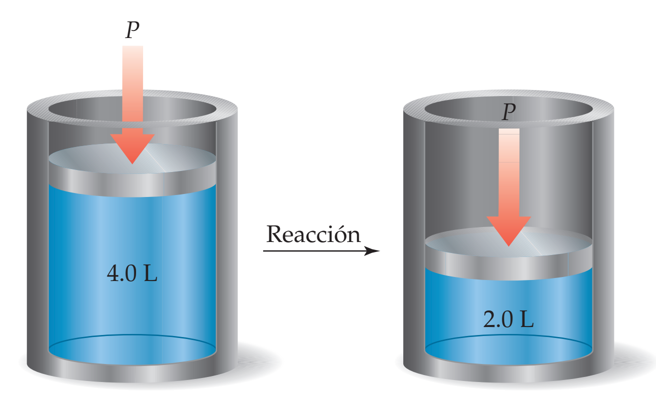
5.5 Imagine que se encuentra escalando una montaña. ***a***) ¿La distancia que recorra hasta la cima será una función de estado? ¿Por qué? ***b***) ¿Será una función de estado el cambio de elevación entre su campamento base y la cima? ¿Por qué? [Sección 5.2]

5.6 El diagrama muestra cuatro estados de un sistema, cada uno con diferente energía interna, E. ***a***) ¿Cuál de los estados del sistema tiene la mayor energía interna? ***b***) En términos de los valores de ΔE, escriba dos expresiones para la diferencia de energía interna entre el estado A y el estado B. ***c***) Escriba una expresión para la diferencia de energía entre el estado C y el estado D. ***d***) Suponga que existe otro estado del sistema, el estado E, y que su energía relativa al estado A es $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_4$. ¿En dónde se encontraría el estado E en el diagrama? [Sección 5.2]

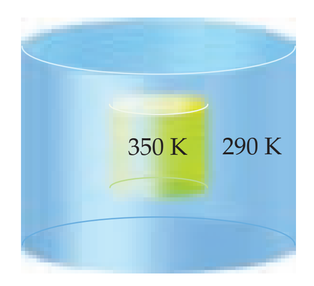


5.7 El lector habrá notado que al comprimir el aire en una bomba para bicicleta, el cuerpo de la bomba se calienta. ***a***) Suponiendo que la bomba y el aire en ella conforman el sistema, ¿cuál es el signo de w cuando se comprime el aire? ***b***) ¿Cuál es el signo de q para este proceso? ***c***) Con base en sus respuestas en *a*) y *b*), ¿puede determinar el signo de ΔE al comprimir el aire en la bomba? Si no, ¿qué signo se esperaría para ΔE? ¿Cuál es su razonamiento? [Sección 5.2]

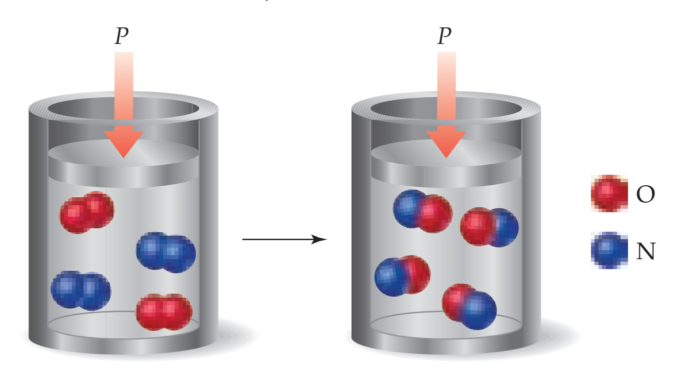
5.8 En el diagrama del cilindro que aparece a continuación, ocurre un proceso químico a temperatura y presión constantes. ***a***) ¿El signo de w indicado por este cambio es positivo o negativo? ***b***) Si el proceso es endotérmico, ¿durante el cambio aumentará o disminuirá la energía interna del sistema dentro del cilindro? ¿ΔE es positivo o negativo? [Secciones 5.2 y 5.3]



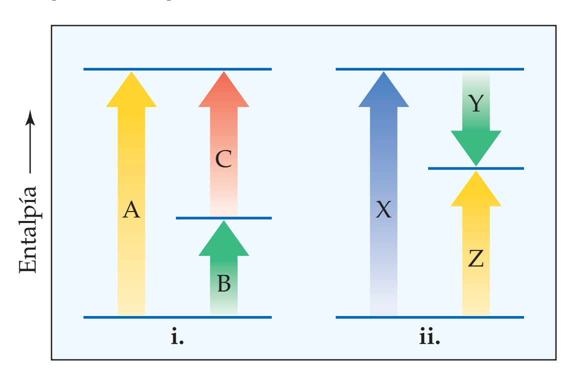
5.9 Imagine un contenedor colocado en una tina con agua, como lo muestra el siguiente diagrama. ***a***) Si los contenidos del contenedor son el sistema, y el calor puede fluir a través de las paredes del contenedor, ¿cuáles cambios cualitativos ocurrirán en las temperaturas del sistema y su entorno? ¿Cuál es el signo de q asociado con cada cambio? Desde la perspectiva del sistema, ¿el proceso es endotérmico o exotérmico? ***b***) Si el volumen y la presión del sistema se mantienen constantes durante el proceso, ¿cómo se relaciona el cambio de energía interna con el cambio de entalpía? [Secciones 5.2 y 5.3]



5.10 Se llevó a cabo una reacción en fase gaseosa, entre N_2 y O_2, dentro de un aparato diseñado para mantener una presión constante. ***a***) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción implicada, y prediga si w es positivo, negativo o cero. ***b***) Con base en los datos del apéndice C, determine ΔH para la formación de un mol del producto. ¿Por qué a este cambio de entalpía se le llama entalpía de formación del producto implicado? [Secciones 5.3 y 5.7]



5.11 Considere los dos diagramas que aparecen a continuación. ***a***) Con base en **i**, escriba una ecuación que muestre cómo se relaciona ΔH_A con ΔH_B y ΔH_C. ¿Cómo es que el diagrama **i** y su ecuación se relacionan con el hecho de que la entalpía es una función de estado? ***b***) Con base en **ii**, escriba una ecuación que relacione ΔH_Z con los demás cambios de entalpía en el diagrama. ***c***) ¿Cómo se relacionan estos diagramas con la ley de Hess? [Sección 5.6]



5.12 Considere la conversión del compuesto A hacia el compuesto B: A $\longrightarrow$ B. Para ambos compuestos A y B, $\Delta H_f^\circ > 0$. ***a***) Dibuje un diagrama de entalpía para la reacción que es análoga a la figura 5.23. ***b***) Suponga que la reacción global es exotérmica. ¿Qué se puede concluir? [Sección 5.7]

NATURALEZA DE LA ENERGÍA (sección 5.1)

5.13 ¿De qué par de formas puede un objeto poseer energía? ¿Cómo difieren estas dos formas entre sí?

5.14 Suponga que lanza hacia arriba una pelota de tenis. ***a***) ¿Aumenta o disminuye la energía cinética de la pelota mientras toma mayor altura? ***b***) ¿Qué sucede con la energía potencial de la pelota mientras va hacia arriba? ***c***) Si aplicamos la misma cantidad de energía a una pelota del mismo tamaño que la pelota de tenis, pero con el doble de masa, ¿qué tan alto llegaría en comparación con la pelota de tenis? Explique sus respuestas.

5.15 ***a***) Calcule la energía cinética en joules de un automóvil de 1200 kg que se desplaza a 18 m/s. ***b***) Convierta esta energía a calorías. ***c***) ¿Qué sucede con esta energía cuando el auto frena en un alto?

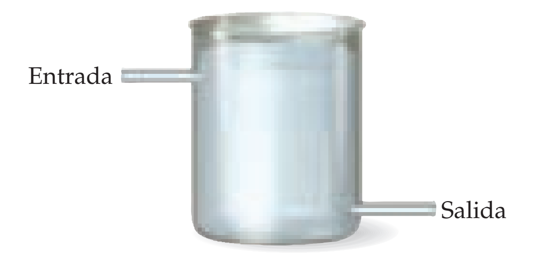
5.16 ***a***) Una pelota de béisbol pesa 5.13 oz. ¿Cuál es la energía en joules de esta pelota de béisbol cuando la envía un lanzador de las ligas mayores a 95.0 mph? ***b***) ¿Por qué factor cambiara la energía cinética si la rapidez de la pelota de béisbol disminuye a 55.0 mph? ***c***) ¿Qué sucede con la energía cinética cuando el receptor atrapa la pelota de béisbol? ***d***) ¿Qué cuidadosa medición experimental se podría realizar (en principio) para confirmar su respuesta en el inciso *c*)?

5.17 El uso de la unidad térmica británica (Btu) es común en la mayoría de los trabajos de ingeniería. Una Btu representa la cantidad de calor necesario para elevar en 1 ºF la temperatura de 1 lb de agua. Calcule el número de joules en una Btu.

5.18 Un watt es una medida de potencia (la razón del cambio de energía) igual a 1 J/s. ***a***) Calcule el número de joules en un kilowatt-hora. ***b***) Una persona adulta irradia calor al entorno, aproximadamente a la misma tasa que una bombilla eléctrica de 100 watts. ¿Cuál es la cantidad total de energía en kcal que irradia al entorno un adulto durante 24 horas?

5.19 ***a***) ¿Cuál es el significado del término *sistema* en termodinámica? ***b***) ¿Qué es un *sistema cerrado*? ***c***) ¿Cómo se le llama a la parte del Universo que no es parte del sistema?

5.20 En un estudio de termodinámica, un científico se enfoca en las propiedades de una disolución dentro de un aparato, como se aprecia en la figura. La disolución fluye de manera continua dentro del aparato por la parte superior y sale por la parte inferior, de tal manera que la cantidad de disolución en el aparato es constante con respecto al tiempo. ***a***) ¿La disolución en el aparato es un sistema cerrado, abierto o aislado? Explique su respuesta. ***b***) Si no es un sistema cerrado, ¿qué se podría hacer para que lo fuera?



5.21 ***a***) ¿Qué es el trabajo? ***b***) ¿Cómo se determina la cantidad de trabajo realizado, dada la fuerza asociada con el trabajo?

5.22 ***a***) ¿Qué es el calor? ***b***) ¿En qué condiciones se transfiere el calor de un objeto a otro?

5.23 Identifique la fuerza presente y explique si se realiza trabajo en cada uno de los siguientes casos: ***a***) Usted levanta un lápiz del escritorio. ***b***) Un resorte se comprime a la mitad de su longitud normal.

5.24 Identifique la fuerza presente y explique si se realiza trabajo cuando ***a***) una partícula con carga positiva se mueve en un círculo a una distancia fija de una partícula con carga negativa; ***b***) un clavo de hierro se retira de un imán.

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA (sección 5.2)

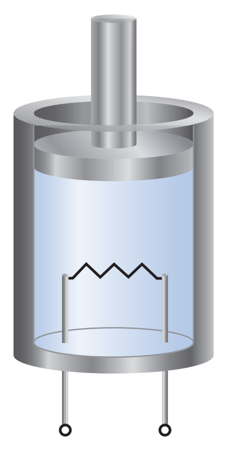
5.25 ***a***) Enuncie la primera ley de la termodinámica. ***b***) ¿Qué entendemos por *energía interna* de un sistema? ***c***) ¿Cuáles son los medios para aumentar la energía interna de un sistema cerrado?

5.26 ***a***) Escriba una ecuación que exprese la primera ley de la termodinámica en términos de calor y de trabajo. ***b***) ¿En qué condiciones las cantidades q y w serán números negativos?

5.27 Calcule ΔE y determine si el proceso es endotérmico o exotérmico para los siguientes casos: ***a***) $q = 0.763$ kJ y $w = -840$ J; ***b***) un sistema libera 66.1 kJ de calor a su entorno, mientras que este realiza 44.0 kJ de trabajo sobre el sistema; ***c***) el sistema absorbe 7.25 kJ de calor de su entorno, mientras que su volumen permanece constante (suponga que solo puede efectuarse trabajo P-V).

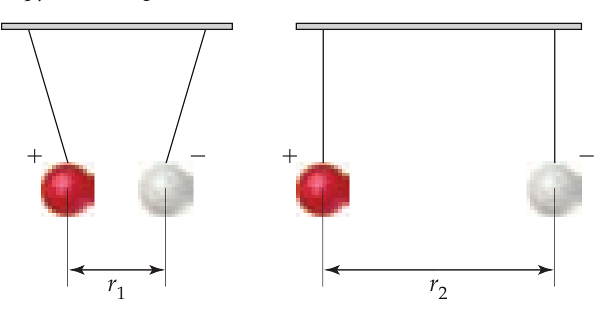
5.28 Para los siguientes procesos, calcule el cambio en la energía interna del sistema y determine si el proceso es endotérmico o exotérmico: ***a***) Un globo se enfría eliminándole 0.655 kJ de calor. Se encoge debido al enfriamiento, y la atmósfera realiza 382 J de trabajo sobre el globo. ***b***) Una barra de oro de 100.0 g se calienta pasando de 25 a 50 °C, y durante el proceso absorbe 322 J de calor. Suponga que el volumen de la barra de oro permanece constante. ***c***) El entorno efectúa 1.44 kJ de trabajo comprimiendo un gas en un cilindro perfectamente aislado.

5.29 Un gas se confina dentro de un cilindro con un pistón y un calentador eléctrico, como se ilustra en la figura.



Suponga que se aplica una corriente al calentador de tal manera que se suministran 100 J de energía. Considere dos situaciones diferentes. En el caso (1) se permite que el pistón se mueva mientras se suministra la energía. En el caso (2) el pistón está fijo, de modo que no se puede mover. ***a***) ¿En cuál de los casos el gas tiene mayor temperatura después de aplicar la energía eléctrica? Explique su respuesta. ***b***) ¿Qué puede decir con respecto a los valores de q y w en cada caso? ***c***) ¿Qué puede decir con respecto a los valores relativos de ΔE para el sistema (el gas en el cilindro) en los dos casos?

5.30 Considere un sistema que consta de dos esferas con cargas opuestas que cuelgan mediante cuerdas y están separadas una distancia r_1, como se indica en la siguiente figura. Suponga que se separan a una mayor distancia r_2, apartándolas a lo largo de una pista. ***a***) ¿Qué cambio ocurrió, si acaso, en la energía potencial del sistema? ***b***) ¿Cuál es el efecto, si lo hay, que tiene este proceso sobre el valor de ΔE? ***c***) ¿Qué puede decir con respecto a q y w en este proceso?



5.31 ***a***) ¿Qué significa el término *función de estado*? ***b***) Dé un ejemplo de una cantidad que sea una función de estado y de otra que no lo sea. ***c***) ¿El volumen del sistema es una función de estado? ¿Por qué?

5.32 Indique cuál de los siguientes procesos es independiente de la trayectoria por la que ocurre el cambio: ***a***) el cambio en la energía potencial cuando un libro se transfiere de una mesa a un estante; ***b***) el calor liberado cuando un terrón de azúcar se oxida a $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$; ***c***) el trabajo que se realiza al quemar un galón de gasolina.

ENTALPÍA (secciones 5.3 y 5.4)

5.33 ***a***) ¿Por qué, por lo general, es más fácil medir el cambio de entalpía que el cambio de energía interna? ***b***) H es una función de estado, pero q no lo es. Explique por qué. ***c***) Para un proceso determinado a presión constante, ΔH es positivo. ¿El proceso es endotérmico o exotérmico?

5.34 ***a***) ¿En qué condición el cambio de entalpía de un proceso será igual a la cantidad de calor transferido hacia o desde el sistema? ***b***) Durante un proceso a presión constante, el sistema libera calor al entorno. ¿Aumenta o disminuye la entalpía del sistema durante el proceso? ***c***) En un proceso a presión constante, $\Delta H = 0$. ¿Qué puede concluirse sobre ΔE, q y w?

5.35 Dado un ΔH para un proceso que ocurre a presión constante. ¿Qué información adicional se necesita para determinar el ΔE del proceso?

5.36 Suponga que la reacción en fase gaseosa $2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ se lleva a cabo dentro de un recipiente a volumen y temperatura constantes. ¿El cambio de calor representará un ΔH o un ΔE? Si existe una diferencia, ¿cuál cantidad es mayor para esta reacción? Explique su respuesta.

5.37 Un gas se confina en un cilindro a presión atmosférica constante, como se ilustra en la figura 5.4. Cuando el gas experimenta una reacción química en particular, absorbe 824 J de calor de su entorno y tiene 0.65 kJ de trabajo *P-V* realizado sobre él por su entorno. ¿Cuáles son los valores de ΔH y ΔE para este proceso?

5.38 Un gas se confina en un cilindro a presión atmosférica constante, como se ilustra en la figura 5.4. Cuando se agregan 0.49 kJ de calor al gas, se expande y realiza 214 J de trabajo sobre el entorno. ¿Cuáles son los valores de ΔH y ΔE para este proceso?

5.39 La combustión completa de etanol, $C_2H_5OH(l)$, para formar $H_2O(g)$ y $CO_2(g)$ a presión constante libera 1235 kJ de calor por mol de C_2H_5OH. ***a***) Escriba una ecuación termoquímica balanceada para esta reacción. ***b***) Dibuje un diagrama de entalpía para la reacción.

5.40 La descomposición de la *cal apagada*, $Ca(OH)_2(s)$, en *cal*, $CaO(s)$ y $H_2O(g)$ a presión constante requiere de la adición de 109 kJ de calor por mol de $Ca(OH)_2$. ***a***) Escriba una ecuación termoquímica balanceada para la reacción. ***b***) Dibuje un diagrama de entalpía para la reacción.

5.41 El ozono, $O_3(g)$, es una forma de oxígeno elemental que tiene importancia en la absorción de la radiación ultravioleta en la estratosfera. Se degrada a $O_2(g)$ a temperatura y presión ambientales de acuerdo con la siguiente reacción:

$$2\ O_3(g) \longrightarrow 3\ O_2(g) \qquad \Delta H = -284.6\ \text{kJ}$$

a) ¿Cuál es el cambio de entalpía para esta reacción por mol de $O_3(g)$? ***b***) ¿Quién tiene mayor entalpía en estas condiciones, $2\ O_3(g)$ o $3\ O_2(g)$?

5.42 Sin consultar las tablas, prediga cuál de los siguientes casos tiene la mayor entalpía: ***a***) 1 mol de $CO_2(s)$ o 1 mol de $CO_2(g)$ a la misma temperatura; ***b***) 2 moles de átomos de hidrógeno o 1 mol de H_2; ***c***) 1 mol de $H_2(g)$ y 0.5 moles de $O_2(g)$ a 25 °C o 1 mol de $H_2O(g)$ a 25 °C; ***d***) 1 mol de $N_2(g)$ a 100 °C o 1 mol de $N_2(g)$ a 300 °C.

5.43 Considere la siguiente reacción:

$$2\ Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ MgO(s) \qquad \Delta H = -1204\ \text{kJ}$$

a) ¿Esta reacción es endotérmica o exotérmica? ***b***) Calcule la cantidad de calor transferida cuando 3.55 g de $Mg(s)$ reaccionan a presión constante. ***c***) ¿Cuántos gramos de MgO se producen durante un cambio de entalpía de −234 kJ? ***d***) ¿Cuántos kilojoules de calor se absorben cuando se descomponen 40.3 g de $MgO(s)$ en $Mg(s)$ y $O_2(g)$ a presión constante?

5.44 Considere la siguiente reacción:

$$2\ CH_3OH(g) \longrightarrow 2\ CH_4(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = +252.8\ \text{kJ}$$

a) ¿Esta reacción es exotérmica o endotérmica? ***b***) Calcule la cantidad de calor transferida cuando 24.0 g de $CH_3OH(g)$ se descomponen mediante la reacción a presión constante. ***c***) Para una muestra dada de CH_3OH, el cambio de entalpía durante la reacción es de 82.1 kJ. ¿Cuántos gramos de gas metano se producen? ***d***) ¿Cuántos kilojoules de calor se liberan cuando reaccionan por completo 38.5 g de $CH_4(g)$ con $O_2(g)$ para formar $CH_3OH(g)$ a presión constante?

5.45 Cuando se mezclan disoluciones que contienen iones plata y iones cloruro, se precipita el cloruro de plata:

$$Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s) \qquad \Delta H = -65.5\ \text{kJ}$$

a) Calcule el ΔH para producir 0.450 moles de AgCl mediante esta reacción. ***b***) Calcule el ΔH para producir 9.00 g de AgCl. ***c***) Calcule el ΔH cuando se disuelven en agua 9.25×10^{-4} moles de AgCl.

5.46 En alguna época, una manera común de formar pequeñas cantidades de gas oxígeno en el laboratorio era calentar $KClO_3$:

$$2\ KClO_3(s) \longrightarrow 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g) \qquad \Delta H = -89.4\ \text{kJ}$$

Para esta reacción, calcule el ΔH para la formación de ***a***) 1.36 moles de O_2 y ***b***) 10.4 g de KCl. ***c***) La descomposición del $KClO_3$ procede de manera espontánea al calentarse. ¿Cree que la reacción inversa, la formación de $KClO_3$ a partir de KCl y O_2, sea factible en condiciones normales? Explique su respuesta.

5.47 Considere la combustión de metanol líquido, $CH_3OH(l)$:

$$CH_3OH(l) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -726.5\ \text{kJ}$$

a) ¿Cuál es el cambio de entalpía para la reacción inversa? ***b***) Balancee la ecuación directa con coeficientes enteros. ¿Cuál es el ΔH para la reacción representada por esta ecuación? ***c***) ¿Cuál tiene mayores probabilidades de ser termodinámicamente más favorable, la reacción directa o la inversa? ***d***) Si la reacción se escribiera para producir $H_2O(g)$ en vez de $H_2O(l)$, ¿esperaría que la magnitud de ΔH aumentara, disminuyera o permaneciera igual? Explique su respuesta.

5.48 Considere la descomposición del benceno líquido, $C_6H_6(l)$, en acetileno gaseoso, $C_2H_2(g)$:

$$C_6H_6(l) \longrightarrow 3\ C_2H_2(g) \qquad \Delta H = +630\ \text{kJ}$$

a) ¿Cuál es el cambio de entalpía para la reacción inversa? ***b***) ¿Cuál es el ΔH para la formación de 1 mol de acetileno? ***c***) ¿Cuál tiene mayores probabilidades de ser termodinámicamente más favorable, la reacción directa o la inversa? ***d***) Si se consume $C_6H_6(g)$ en vez de $C_6H_6(l)$, ¿esperaría que la magnitud de ΔH aumentara, disminuyera o permaneciera igual? Explique.

CALORIMETRÍA (sección 5.5)

5.49 ***a***) ¿Cuáles son las unidades de la capacidad calorífica molar? ***b***) ¿Cuáles son las unidades del calor específico? ***c***) Si conoce el calor específico del cobre, ¿qué información adicional necesita para calcular la capacidad calorífica de una pieza de tubería de cobre en particular?

5.50 Dos objetos sólidos, A y B, se colocan en agua hirviendo y se permite que alcancen la temperatura del agua. Luego, se sacan y se colocan cada uno en un vaso de precipitados que contiene 1000 g de agua a 10.0 °C. El objeto A incrementa la temperatura del agua en 3.50 °C, el objeto B incrementa la temperatura del agua en 2.60 °C. ***a***) ¿Cuál objeto tiene la mayor capacidad calorífica? ***b***) ¿Qué puede usted decir acerca de los calores específicos de A y B?

5.51 ***a***) ¿Cuál es el calor específico del agua líquida? ***b***) ¿Cuál es la capacidad calorífica molar del agua líquida? ***c***) ¿Cuál es la capacidad calorífica de 185 g de agua líquida? ***d***) ¿Cuántos kJ de calor se necesitan para elevar la temperatura de 10.00 kg de agua líquida desde 24.6 hasta 46.2 °C?

5.52 ***a***) ¿Cuál sustancia de la tabla 5.2 requiere la menor cantidad de energía para aumentar la temperatura de 50.0 g de esa sustancia en 10 K? ***b***) Calcule la energía necesaria para este cambio de temperatura.

5.53 El calor específico del *octano*, $C_8H_{18}(l)$, es 2.22 J/g-K. ***a***) ¿Cuántos J de calor se necesitan para elevar la temperatura de 80.0 g de octano de 10.0 a 25.0 °C? ***b***) Indique en qué caso se requerirá más calor: incrementar la temperatura de 1 mol de $C_8H_{18}(l)$ por una cierta cantidad o aumentar la temperatura de 1 mol de $H_2O(l)$ por la misma cantidad?

5.54 Considere los datos concernientes a metal de oro en el ejercicio 5.28*b*). ***a***) Con base en esos datos, calcule el calor específico del Au(*s*). ***b***) Suponga que la misma cantidad de calor se agrega a dos bloques de 10.0 g de metal, ambos inicialmente a la misma temperatura. Un bloque es metal de oro y el otro es metal de hierro. ¿Cuál bloque elevará más su temperatura al agregar el calor? ***c***) ¿Cuál es la capacidad calorífica molar del Au(*s*)?

5.55 Cuando una muestra de 6.50 g de hidróxido de sodio sólido se disuelve en 100.0 g de agua en un calorímetro del tipo de vaso de café (figura 5.18), la temperatura se eleva de 21.6 a 37.8 °C. Calcule el ΔH (en kJ/mol NaOH) para el proceso de disolución

$$\mathrm{NaOH}(s) \longrightarrow \mathrm{Na}^+(ac) + \mathrm{OH}^-(ac)$$

Suponga que el calor específico de la disolución es el mismo que el del agua pura.

5.56 ***a***) Cuando una muestra de 4.25 g de nitrato de amonio sólido se disuelve en 60.0 g de agua en un calorímetro del tipo de vaso de café (figura 5.18), la temperatura desciende de 22.0 a 16.9 °C. Calcule ΔH (en kJ/mol NH_4NO_3) para el proceso de disolución

$$\mathrm{NH_4NO_3}(s) \longrightarrow \mathrm{NH_4}^+(ac) + \mathrm{NO_3}^-(ac)$$

Suponga que el calor específico de la disolución es el mismo que el del agua pura. ***b***) ¿Este proceso es endotérmico o exotérmico?

5.57 Una muestra de 2.200 g de quinona ($C_6H_4O_2$) se quema en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica total es de 7.854 kJ/°C. La temperatura del calorímetro se incrementa de 23.44 a 30.57 °C. ¿Cuál es el calor de combustión por gramo de quinona? ¿Por mol de quinona?

5.58 Una muestra de 1.800 g de fenol (C_6H_5OH) se quemó en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica total es de 11.66 kJ/°C. La temperatura del calorímetro más su contenido aumentó de 21.36 a 26.37 °C. ***a***) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de la bomba calorimétrica. ***b***) ¿Cuál es el calor de combustión por gramo de fenol? ¿Por mol de fenol?

5.59 En condiciones de volumen constante, el calor de combustión de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es de 15.57 kJ/g. Una muestra de 3.500 g de glucosa se quemó en una bomba calorimétrica. La temperatura del calorímetro se incrementó de 20.94 a 24.72 °C. ***a***) ¿Cuál es la capacidad calorífica total del calorímetro? ***b***) Si el tamaño de la muestra de glucosa hubiera sido exactamente del doble, ¿cuál habría sido el cambio de temperatura del calorímetro?

5.60 En condiciones de volumen constante, el calor de combustión del ácido benzoico (C_6H_5COOH) es de 26.38 kJ/g. Una muestra de 2.760 g de ácido benzoico se quemó en una bomba calorimétrica. La temperatura del calorímetro se incrementó de 21.60 a 29.93 °C. ***a***) ¿Cuál es la capacidad calorífica total del calorímetro? ***b***) Se quema una muestra de 1.440 g de una nueva sustancia orgánica en el mismo calorímetro. La temperatura del calorímetro se incrementa de 22.14 a 27.09 °C. ¿Cuál es el calor de combustión por gramo de la nueva sustancia? ***c***) Suponga que al cambiar las muestras, se pierde una porción del agua dentro del calorímetro. ¿De qué manera, si acaso, modificaría esto la capacidad calorífica del calorímetro?

LEY DE HESS (sección 5.6)

5.61 ¿Cuál es la relación entre la ley de Hess y el hecho de que H sea una función de estado?

5.62 Considere las siguientes reacciones hipotéticas:

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B} \qquad \Delta H = +30\ \mathrm{kJ}$$
$$\mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{C} \qquad \Delta H = +60\ \mathrm{kJ}$$

a) Utilice la ley de Hess para calcular el cambio de entalpía para la reacción A $\longrightarrow$ C. ***b***) Elabore un diagrama de entalpía para las sustancias A, B y C, y muestre cómo se aplica la ley de Hess.

5.63 Calcule el cambio de la entalpía para la reacción

$$\mathrm{P_4O_6}(s) + 2\,\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{P_4O_{10}}(s)$$

dadas las siguientes entalpías de reacción:

$$\mathrm{P_4}(s) + 3\,\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{P_4O_6}(s) \qquad \Delta H = -1640.1\ \mathrm{kJ}$$
$$\mathrm{P_4}(s) + 5\,\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{P_4O_{10}}(s) \qquad \Delta H = -2940.1\ \mathrm{kJ}$$

5.64 A partir de las entalpías de reacción:

$$2\,\mathrm{C}(s) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow 2\,\mathrm{CO}(g) \qquad \Delta H = -221.0\ \mathrm{kJ}$$
$$2\,\mathrm{C}(s) + \mathrm{O_2}(g) + 4\,\mathrm{H_2}(g) \longrightarrow 2\,\mathrm{CH_3OH}(g) \qquad \Delta H = -402.4\ \mathrm{kJ}$$

calcule ΔH para la reacción

$$\mathrm{CO}(g) + 2\,\mathrm{H_2}(g) \longrightarrow \mathrm{CH_3OH}(g)$$

5.65 A partir de las entalpías de reacción

$$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{F_2}(g) \longrightarrow 2\,\mathrm{HF}(g) \qquad \Delta H = -537\ \mathrm{kJ}$$
$$\mathrm{C}(s) + 2\,\mathrm{F_2}(g) \longrightarrow \mathrm{CF_4}(g) \qquad \Delta H = -680\ \mathrm{kJ}$$
$$2\,\mathrm{C}(s) + 2\,\mathrm{H_2}(g) \longrightarrow \mathrm{C_2H_4}(g) \qquad \Delta H = +52.3\ \mathrm{kJ}$$

calcule ΔH para la reacción de etileno con F_2:

$$\mathrm{C_2H_4}(g) + 6\,\mathrm{F_2}(g) \longrightarrow 2\,\mathrm{CF_4}(g) + 4\,\mathrm{HF}(g)$$

5.66 De acuerdo con los datos

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) \qquad \Delta H = +180.7\text{ kJ}$$
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \Delta H = -113.1\text{ kJ}$$
$$2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = -163.2\text{ kJ}$$

y con base en la ley de Hess, calcule ΔH para la reacción

$$N_2O(g) + NO_2(g) \longrightarrow 3\,NO(g)$$

ENTALPÍAS DE FORMACIÓN (sección 5.7)

5.67 ***a***) ¿Qué significa el término *condiciones estándar* con respecto a los cambios de entalpía? ***b***) ¿Qué significa el término *entalpía de formación*? **c**) ¿Qué significa el término *entalpía estándar de formación*?

5.68 ***a***) ¿Por qué son tan útiles las tablas de entalpías estándar de formación? ***b***) ¿Cuál es el valor de la entalpía estándar de formación de un elemento en su forma más estable? ***c***) Escriba la ecuación química para la reacción cuyo cambio de entalpía es la entalpía estándar de formación de la sacarosa (azúcar de mesa), $C_{12}H_{22}O_{11}(s)$, $\Delta H_f^\circ[C_{12}H_{22}O_{11}]$.

5.69 Para cada uno de los siguientes compuestos, escriba una ecuación termoquímica balanceada que represente la formación de un mol del compuesto a partir de sus elementos en sus estados estándar y utilice el apéndice C para obtener el valor de ΔH_f°: ***a***) $NO_2(g)$, ***b***) $SO_3(g)$, ***c***) $NaBr(s)$, ***d***) $Pb(NO_3)_2(s)$.

5.70 Escriba las ecuaciones balanceadas que describen la formación de los siguientes compuestos a partir de los elementos en sus estados estándar, y utilice el apéndice C para obtener los valores de sus entalpías estándar de formación: ***a***) $H_2O_2(g)$, ***b***) $CaCO_3(s)$, ***c***) $POCl_3(l)$, ***d***) $C_2H_5OH(l)$.

5.71 A la siguiente se le conoce como la reacción de la termita [figura 5.8*b*)]:

$$2\,Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Fe(s)$$

La reacción, altamente exotérmica, se utiliza para la soldadura de unidades masivas, tales como las hélices de grandes barcos. Calcule el ΔH° para esta reacción, utilizando las tablas de entalpías estándar de formación del apéndice C.

5.72 Muchos calentadores de gas portátiles y parrillas utilizan propano, $C_3H_8(g)$, como combustible. Con base en las entalpías estándar de formación, calcule la cantidad de calor producido cuando 10.0 g de propano hacen combustión completa en el aire, en condiciones normales.

5.73 Con base en los valores del apéndice C, calcule el cambio de entalpía estándar de cada una de las siguientes reacciones:

a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$

b) $Mg(OH)_2(s) \longrightarrow MgO(s) + H_2O(l)$

c) $N_2O_4(g) + 4\,H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 4\,H_2O(g)$

d) $SiCl_4(l) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s) + 4\,HCl(g)$

5.74 Utilizando los valores del apéndice C, calcule el valor de ΔH° para cada una de las siguientes reacciones:

a) $CaO(s) + 2\,HCl(g) \longrightarrow CaCl_2(s) + H_2O(g)$

b) $4\,FeO(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(s)$

c) $2\,CuO(s) + NO(g) \longrightarrow Cu_2O(s) + NO_2(g)$

d) $4\,NH_3(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,N_2H_4(g) + 2\,H_2O(l)$

5.75 La combustión completa de 1 mol de acetona (C_3H_6O) libera 1790 kJ:

$$C_3H_6O(l) + 4\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -1790\text{ kJ}$$

Utilice esta información junto con los datos del apéndice C, para calcular la entalpía de formación de la acetona.

5.76 El carburo de calcio (CaC_2) reacciona con agua para formar acetileno (C_2H_2) y $Ca(OH)_2$. A partir de los siguientes datos de la entalpía de la reacción y de los datos del apéndice C, calcule el ΔH_f° para el $CaC_2(s)$:

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -127.2\text{ kJ}$$

5.77 La gasolina está compuesta principalmente por hidrocarburos, muchos de los cuales tienen 8 átomos de carbono, llamados *octanos*. Uno de los octanos que arde de manera más limpia es un compuesto llamado 2,3,4-trimetilpentano, que tiene la siguiente fórmula estructural:

```
      CH3  CH3  CH3
       |    |    |
H3C—CH—CH—CH—CH3
```

La combustión completa de un mol de este compuesto a $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$ da como resultado $\Delta H^\circ = -5064.9$ kJ/mol. ***a***) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de 1 mol de $C_8H_{18}(l)$. ***b***) Escriba una ecuación balanceada para la formación de $C_8H_{18}(l)$ a partir de sus elementos. ***c***) Con base en la información de este problema y con los datos de la tabla 5.3, calcule el ΔH_f° para el 2,3,4-trimetilpentano.

5.78 El éter dietílico, $C_4H_{10}O(l)$, un compuesto inflamable que se ha utilizado desde hace mucho como anestésico en cirugías, tiene la estructura

$$CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$$

La combustión completa de 1 mol de $C_4H_{10}O(l)$ a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ implica $\Delta H^\circ = -2723.7$ kJ. ***a***) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de 1 mol de $C_4H_{10}O(l)$. ***b***) Escriba una ecuación balanceada para la formación de $C_4H_{10}O(l)$ a partir de sus elementos. ***c***) Con la información de este problema y los datos de la tabla 5.3, determine ΔH_f° para el éter dietílico.

5.79 El etanol (C_2H_5OH) actualmente se mezcla con gasolina para utilizarse como combustible de automóviles. ***a***) Escriba una ecuación balanceada para la combustión del etanol líquido en el aire. ***b***) Calcule el cambio de la entalpía estándar para la reacción, suponiendo que el $H_2O(g)$ es un producto. ***c***) Calcule el calor producido por litro de etanol cuando hace combustión en condiciones de presión constante. El etanol tiene una densidad de 0.789 g/mL. ***d***) Calcule la masa de CO_2 producida por kJ de calor emitido.

5.80 El metanol (CH_3OH) se usa como combustible en automóviles de carreras. ***a***) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de metanol líquido en el aire. ***b***) Calcule el cambio de entalpía estándar para la reacción, suponiendo que el $H_2O(g)$ es un producto. ***c***) Calcule el calor producido por la combustión por litro de metanol. El metanol tiene una densidad de 0.791 g/mL. ***d***) Calcule la masa de CO_2 producida por kJ de calor emitido.

ALIMENTOS Y COMBUSTIBLES (sección 5.8)

5.81 ***a***) ¿Qué significa el término *valor energético*? ***b***) Como alimento, ¿cuál representa una mayor fuente de energía, 5 g de grasas o 9 g de carbohidratos? ***c***) El metabolismo de la glucosa produce $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. ¿Cómo expulsa el cuerpo humano esos productos de la reacción?

5.82 ***a***) ¿Por qué las grasas son idóneas para almacenar energía en el cuerpo humano? ***b***) Cierta fritura está compuesta por 12% de proteínas, 14% de grasas y el resto de carbohidratos. ¿Qué porcentaje del contenido calórico de este alimento es grasa? ***c***) ¿Cuántos gramos de proteínas suministran el mismo valor energético que 25 g de grasas?

5.83 ***a***) Una porción de sopa de fideos con pollo contiene 2.5 g de grasas, 14 g de carbohidratos y 7 g de proteínas. Estime el número de Calorías que hay en una porción. ***b***) De acuerdo con su etiqueta nutricional, la misma sopa también contiene 690 mg de sodio. ¿Piensa que el sodio contribuye al contenido energético de la sopa?

5.84 Una libra de chocolates confitados M&M® contiene 96 g de grasas, 320 g de carbohidratos y 21 g de proteínas. ¿Cuál es el valor energético en kJ de una porción de 42 g? ¿Cuántas Calorías proporciona?

5.85 El calor de combustión de la fructosa, $C_6H_{12}O_6$, es -2812 kJ/mol. Si una fresca y deliciosa manzana que pesa 120 g contiene 16.0 g de fructosa, ¿cuál es el contenido calórico que la fructosa aporta a la manzana?

5.86 El calor de combustión del etanol, $C_2H_5OH(l)$, es -1367 kJ/mol. Un lote de vino Sauvignon Blanc contiene 10.6% de etanol en masa. Suponiendo que la densidad del vino es de 1.0 g/mL, ¿qué contenido calórico tiene el alcohol (etanol) en un vaso de vino de 177 mL?

5.87 Las entalpías estándar de formación del propino (C_3H_4), propileno (C_3H_6) y propano (C_3H_8) gaseosos son $+185.4$, $+20.4$ y -103.8 kJ/mol, respectivamente. ***a***) Calcule el calor desprendido por mol en la combustión de cada sustancia para producir $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$. ***b***) Calcule el calor que se desprende en la combustión de 1 kg de cada sustancia. ***c***) ¿Cuál es el combustible más eficiente en términos del calor desprendido por unidad de masa?

5.88 Es interesante comparar el "valor energético" de un hidrocarburo en un mundo donde el agente de combustión es el flúor y no el oxígeno. La entalpía de formación del $CF_4(g)$ es -679.9 kJ/mol. ¿Cuál de las dos siguientes reacciones es la más exotérmica?

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

$$CH_4(g) + 4\,F_2(g) \longrightarrow CF_4(g) + 4\,HF(g)$$

[5.89] A fines de 2009, la población mundial era de alrededor de 6,800 millones de individuos. ¿Cuánta masa de glucosa en kg se necesitaría para dar 1500 Cal/persona/día de alimentación a la población mundial durante un año? Suponga que la glucosa se metaboliza totalmente a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ de acuerdo con la siguiente ecuación termoquímica:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2803 \text{ kJ}$$

[5.90] El combustible para automóvil, llamado E85, consiste en 85% de etanol y 15% de gasolina. El E85 puede emplearse en los llamados vehículos de "combustible flex" (FFV), los cuales pueden utilizar gasolina, etanol o una mezcla de combustibles. Suponga que la gasolina consiste en una mezcla de octanos (distintos isómeros de C_8H_{18}), que el calor promedio de combustión de $C_8H_{18}(l)$ es 5400 kJ/mol, y que la gasolina tiene una densidad promedio de 0.70 g/mL. La densidad del etanol es de 0.79 g/mL. ***a***) Empleando la información dada y los datos del apéndice C, compare la energía producida por la combustión de 1.0 L de gasolina y de 1.0 L de etanol. ***b***) Suponga que la densidad y el calor de combustión del E85 pueden obtenerse utilizando el 85% de los valores para el etanol y el 15% de los valores para la gasolina. ¿Cuánta energía podría liberarse mediante la combustión de 1.0 L de E85? ***c***) ¿Cuántos galones de E85 se necesitarían para aportar la misma energía que 10 gal de gasolina? ***d***) Si la gasolina cuesta $3.10 por galón en Estados Unidos, ¿cuál es el precio de equilibrio por galón de E85 si debe entregarse la misma cantidad de energía?

EJERCICIOS ADICIONALES

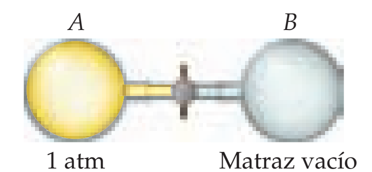
5.91 A 20 °C (aproximadamente la temperatura ambiente) la velocidad promedio de las moléculas de N_2 en el aire es de 1050 mph. ***a***) ¿Cuál es la velocidad promedio en m/s? ***b***) ¿Cuál es la energía cinética (en J) de una molécula de N_2 que se mueve a esta velocidad? ***c***) ¿Cuál es la energía cinética total de 1 mol de moléculas de N_2 que se mueven a esta velocidad?

5.92 Suponga que una clavadista olímpica que pesa 52.0 kg ejecuta un clavado recto desde la plataforma de 10 m. En el punto más alto del clavado, la clavadista está a 10.8 m sobre la superficie del agua. ***a***) ¿Cuál es la energía potencial de la clavadista en la altura máxima del clavado, con respecto a la superficie del agua? ***b***) Suponiendo que toda la energía potencial de la clavadista se convierte en energía cinética en la superficie del agua, ¿a qué velocidad en m/s entrará la clavadista al agua? ***c***) ¿La clavadista realiza algún trabajo al entrar al agua? Explique su respuesta.

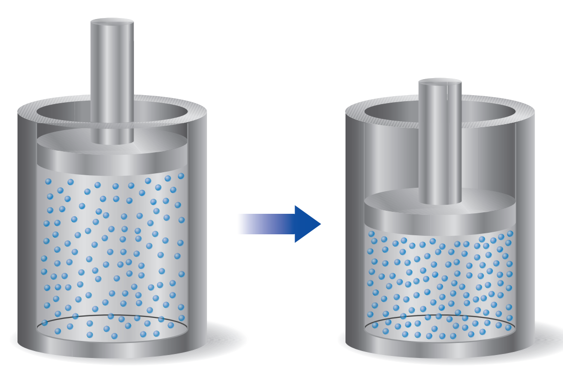
5.93 Las bolsas de aire que brindan protección en los automóviles en el caso de un accidente se expanden debido una rápida reacción química. Desde el punto de vista de los reactivos químicos que forman el sistema, ¿qué signos cree que tengan q y w en el proceso?

[5.94] Una lata de aluminio de una bebida gaseosa se coloca en un congelador. Más tarde, se observa que la lata se ha reventado y el contenido está congelado. Se realizó trabajo sobre la lata para reventarla. ¿De dónde provino la energía para este trabajo?

[5.95] Considere un sistema que consiste en el siguiente aparato, en el cual el gas está confinado en un matraz, mientras en el otro hay vacío. Los matraces están separados por una válvula que, cuando se abre, conecta a los dos matraces. Suponga que los matraces están perfectamente aislados de manera que no permiten que entre o salga calor de los matraces hacia el entorno. ***a***) Cuando la válvula se abre, el gas fluye del matraz lleno hacia el vacío. ¿Esto le sorprende? ***b***) ¿Se realiza trabajo durante la expansión del gas? ¿Por qué? ***c***) ¿Es posible determinar el valor de ΔE para el proceso? ¿Le sorprende la respuesta? (En el capítulo 19 se tratará este sistema).



[5.96] Una muestra de gas está contenida en un arreglo cilindro-pistón y experimenta el cambio de estado que ilustra el siguiente dibujo. ***a***) Primero, suponga que el cilindro y el pistón son aislantes térmicos perfectos que no permiten la transferencia de calor. ¿Cuál es el valor de q para el cambio de estado? ¿Cuál es el signo de w para el cambio de estado? ¿Qué puede decirse con respecto a ΔE para el cambio de estado? ***b***) Ahora suponga que el cilindro y el pistón están hechos de un conductor térmico como un metal. Durante el cambio de estado, el cilindro se siente más caliente al tacto. ¿Cuál es el signo de q para el cambio de estado en este caso? Describa la diferencia en el estado del sistema al final del proceso en los dos casos. ¿Qué puede comentar acerca de los valores relativos de ΔE?



[5.97] Las estalactitas y estalagmitas de piedra caliza se forman en las grutas debido a la siguiente reacción:

$$Ca^{2+}(ac) + 2\,HCO_3^-(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Si se forma 1 mol de $CaCO_3$ a 298 K y 1 atm de presión, la reacción realiza 2.47 kJ de trabajo P-V, al desplazar la atmósfera una vez que se forma el CO_2 gaseoso. Al mismo tiempo, se absorben 38.95 kJ de calor del ambiente. ¿Cuáles son los valores de ΔH y de ΔE para esta reacción?

[5.98] Considere los sistemas que aparecen en la figura 5.10. En un caso la batería se descarga por completo cuando la corriente pasa por un calefactor, y en el otro caso se descarga al operar un ventilador. Ambos procesos ocurren a presión constante. En los dos casos el cambio de estado del sistema es el mismo: la batería que estaba totalmente cargada se descarga por completo. Sin embargo, en uno de los casos el calor desprendido es mucho, y en el otro es poco. ¿El cambio de entalpía es el mismo para ambos casos? Si no, entonces, ¿cómo puede considerarse la entalpía una función de estado? Si lo es, ¿qué puede decir en este caso sobre la relación entre el cambio de entalpía y q, al compararla con otras que ya hemos considerado?

5.99 Una casa está diseñada para tener características pasivas de energía solar. Los ladrillos incorporados al interior de la casa actúan como un absorbente de calor. Cada ladrillo pesa aproximadamente 1.8 kg. El calor específico del ladrillo es 0.85 J/g-K. ¿Cuántos ladrillos deben incorporarse al interior de la casa para suministrar la misma capacidad calorífica total de 1.7×10^3 gal de agua?

[5.100] Un calorímetro del tipo de vaso de café, como el que aparece en la figura 5.18, contiene 150.0 g de agua a 25.1 °C. Un bloque de cobre metálico que pesa 121.0 g se calienta a 100.4 °C, al colocarlo dentro de un recipiente con agua hirviendo. El calor específico del $Cu(s)$ es 0.385 J/g-K. El Cu se agrega al calorímetro, y después de un tiempo el contenido del vaso alcanza una temperatura constante de 30.1 °C. ***a***) Determine la cantidad de calor, en J, que pierde el bloque de cobre. ***b***) Determine la cantidad de calor que gana el agua. El calor específico del agua es 4.18 J/g-K. ***c***) La diferencia entre sus respuestas de los incisos *a*) y *b*) se debe a la pérdida de calor a través de los vasos de espuma de poliestireno y del calor necesario para elevar la temperatura de la pared interior del aparato. La capacidad calorífica del calorímetro es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura del aparato (los vasos y las tapas) en 1 K. Calcule la capacidad calorífica del calorímetro en J/K. ***d***) ¿Cuál sería la temperatura final del sistema si todo el calor que pierde el bloque de cobre lo absorbiera el agua en el calorímetro?

[5.101] ***a***) Cuando una muestra de 0.235 g de ácido benzoico hace combustión dentro de una bomba calorimétrica (figura 5.19), la temperatura alcanza 1.642 °C. Cuando se quema una muestra de 0.265 g de cafeína, $C_8H_{10}O_2N_4$, la temperatura alcanza 1.525 °C. Utilizando el valor de 26.38 kJ/g como el calor de combustión del ácido benzoico, calcule el calor de combustión por mol de cafeína a volumen constante. ***b***) Suponga que existe una incertidumbre de 0.002 °C en cada lectura de temperatura, y que las masas de las muestras se miden con una precisión de 0.001 g. ¿Cuál es la incertidumbre estimada del valor calculado para el calor de combustión por mol de cafeína?

5.102 Los alimentos listos para comer son adecuados para los militares que se encuentran en operativos, ya que pueden calentarse en parrillas sin flama. El calor se produce mediante la siguiente reacción: $Mg(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + H_2(g)$. ***a***) Calcule el cambio de entalpía estándar para esta reacción. ***b***) Calcule el número de gramos de Mg necesarios en esta reacción para liberar suficiente energía con la finalidad de incrementar la temperatura de 25 mL de agua de 21 °C a 79 °C.

5.103 La combustión de metano en oxígeno puede generar tres productos diferentes que contienen carbono: hollín (partículas de grafito muy finas), $CO(g)$ y $CO_2(g)$. ***a***) Escriba tres ecuaciones balanceadas para la reacción de gas metano con oxígeno para obtener estos tres productos. En cada caso, suponga que el $H_2O(l)$ es el único producto adicional. ***b***) Determine las entalpías estándar para las reacciones del inciso *a*). ***c***) ¿Por qué, cuando el suministro de oxígeno es el adecuado, el $CO_2(g)$ es el producto con carbono que predomina en la combustión del metano?

5.104 ***a***) Calcule la entalpía estándar de formación del diborano (B_2H_6) gaseoso mediante la siguiente información termoquímica:

$$4\,B(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,B_2O_3(s) \qquad \Delta H^\circ = -2509.1 \text{ kJ}$$

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -571.7 \text{ kJ}$$

$$B_2H_6(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2147.5 \text{ kJ}$$

b) El pentaborano (B_5H_9) es otro hidruro de boro. ¿Cuál experimento o experimentos tendrá que realizar para obtener los datos necesarios que le permitan calcular el calor de formación del $B_5H_9(l)$? Explique su respuesta escribiendo y sumando las reacciones químicas aplicables.

5.105 A partir de los siguientes datos para tres combustibles potenciales, calcule cuál de ellos podría suministrar la mayor energía por unidad de volumen:

Combustible	Densidad a 20 °C (g/cm^3)	Entalpía molar de combustión (kJ/mol)
Nitroetano, $C_2H_5NO_2(l)$	1.052	−1368
Etanol, $C_2H_5OH(l)$	0.789	−1367
Metilhidracina, $CH_6N_2(l)$	0.874	−1307

5.106 Los hidrocarburos acetileno (C_2H_2) y benceno (C_6H_6) tienen la misma fórmula empírica. El benceno es un hidrocarburo "aromático", inusualmente estable debido a su estructura. ***a***) Con base en los datos del apéndice C, determine el cambio de entalpía estándar para la reacción $3\ C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$. ***b***) ¿Cuál tiene una entalpía mayor: 3 moles de acetileno gaseoso o 1 mol de benceno líquido? ***c***) Determine el valor energético, en kJ/g, del acetileno y del benceno.

[5.107] El amoniaco (NH_3) hierve a −33 °C; a esta temperatura tiene una densidad de 0.81 g/cm^3. La entalpía de formación de $NH_3(g)$ es −46.2 kJ/mol, y la entalpía de vaporización del $NH_3(l)$ es de 23.2 kJ/mol. Calcule el cambio de entalpía al quemar 1 L de NH_3 líquido en el aire para obtener $N_2(g)$ y $H_2O(g)$. ¿Cómo se compara esto con el ΔH de la combustión completa de 1 L de metanol líquido, $CH_3OH(l)$? En el caso del $CH_3OH(l)$, su densidad a 25 °C es 0.792 g/cm^3, y $\Delta H_f^\circ = -239$ kJ/mol.

[5.108] A continuación se listan tres hidrocarburos comunes que contienen cuatro carbonos, junto con sus entalpías estándar de formación:

Hidrocarburo	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
1,3-Butadieno	$C_4H_6(g)$	111.9
1-Buteno	$C_4H_8(g)$	1.2
n-Butano	$C_4H_{10}(g)$	−124.7

a) Para cada una de estas sustancias, calcule la entalpía molar de combustión a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. ***b***) Calcule el valor energético en kJ/g de cada uno de estos compuestos. ***c***) Para cada hidrocarburo, determine el porcentaje en masa de hidrógeno. ***d***) Mediante la comparación de sus respuestas en los incisos *b*) y *c*), proponga una relación entre el contenido de hidrógeno y el valor energético de los hidrocarburos.

5.109 Un hombre de 200 lb decide aumentar a su rutina de ejercicio la subida de tres tramos de escaleras (45 ft) 20 veces por día. Se da cuenta de que el trabajo necesario para incrementar su energía potencial de esta manera le permitirá comer una orden extra de papas a la francesa, 245 Cal, sin subir de peso. ¿Será correcta esta suposición?

5.110 El Sol suministra cerca de 1.0 kilowatt de energía por cada metro cuadrado de superficie (1.0 kW/m^2, donde un watt = 1 J/s). Las plantas producen un equivalente aproximado de 0.20 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) por hora por metro cuadrado. Suponiendo que la sacarosa se produce de la siguiente manera, calcule el porcentaje de luz solar utilizada para producir sacarosa.

$$12\ CO_2(g) + 11\ H_2O(l) \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + 12\ O_2(g) \qquad \Delta H = 5645\ \text{kJ}$$

[5.111] Se estima que la cantidad neta de dióxido de carbono que se fija por fotosíntesis sobre la superficie de la Tierra es de 5.5×10^{16} g/año de CO_2. Suponga que todo el carbono se convierte en glucosa. ***a***) Calcule la energía almacenada por fotosíntesis sobre la superficie de la Tierra por año en kJ. ***b***) Calcule la tasa promedio de conversión de energía solar en energía vegetal en MW (1 W = 1 J/s). Una planta nuclear grande produce alrededor de 10^3 MW. ¿Cuántas plantas nucleares como esa son necesarias para igualar la conversión de energía solar?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

5.112 Considere la combustión de una sola molécula de $CH_4(g)$ de la cual se obtiene $H_2O(l)$ como producto. ***a***) ¿Cuánta energía, en J, se produce durante esta reacción? ***b***) Una típica fuente de rayos X tiene una energía de 8 keV. ¿Cómo se compara la energía de combustión con la energía de los rayos X?

5.113 Considere las siguientes reacciones de oxidación-reducción no balanceadas en disolución acuosa:

$$Ag^+(ac) + Li(s) \longrightarrow Ag(s) + Li^+(ac)$$
$$Fe(s) + Na^+(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + Na(s)$$
$$K(s) + H_2O(l) \longrightarrow KOH(ac) + H_2(g)$$

a) Balancee cada una de las reacciones. ***b***) Mediante los datos del apéndice C, calcule ΔH° para cada una de las reacciones. ***c***) Con base en los valores que obtuvo para ΔH°, ¿cuál de las reacciones esperaría que tuviera condiciones termodinámicas favorables? ***d***) Utilice la serie de actividad para predecir cuáles de estas reacciones deben ocurrir. (Sección 4.4) ¿Estos resultados coinciden con lo que concluyó en el inciso *c*) de este problema?

[5.114] Considere las siguientes reacciones de neutralización de ácidos que incluyen la base fuerte $NaOH(ac)$:

$$HNO_3(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaNO_3(ac) + H_2O(l)$$
$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$
$$NH_4^+(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NH_3(ac) + Na^+(ac) + H_2O(l)$$

a) Mediante los datos del apéndice C, calcule el ΔH° para cada una de las reacciones. ***b***) Como vimos en la sección 4.3, el ácido nítrico y el ácido clorhídrico son ácidos fuertes. Escriba las ecuaciones iónicas netas para la neutralización de estos ácidos. ***c***) Compare los valores de ΔH° para las dos primeras reacciones. ¿Qué concluye? ***d***) En la tercera ecuación, el $NH_4^+(ac)$ actúa como un ácido. Con base en el valor de ΔH° para esta reacción, ¿cree que es un ácido fuerte o débil? Explique su respuesta.

5.115 Considere dos disoluciones, la primera consiste en 50.0 mL de $CuSO_4$ 1.00 *M* y la segunda en 50.0 mL de KOH 2.00 *M*. Cuando las dos disoluciones se mezclan dentro de un calorímetro a presión constante, se forma un precipitado y la temperatura de la mezcla se eleva de 21.5 a 27.7 °C. ***a***) Antes de mezclarse, ¿cuántos gramos de Cu están presentes en la disolución de $CuSO_4$? ***b***) Prediga la identidad del precipitado en la reacción. ***c***) Escriba las ecuaciones iónicas netas y completas para la reacción que ocurre cuando se mezclan las dos disoluciones. ***d***) A partir de los datos calorimétricos, calcule ΔH para la reacción que ocurre en la mezcla. Suponga que el calorímetro absorbe solamente una cantidad de calor insignificante, que el volumen total de la disolución es de 100.0 mL, y que el calor específico y la densidad de la disolución después de mezclarse son los mismos que los del agua pura.

5.116 La reacción de precipitación entre el $AgNO_3(ac)$ y el $NaCl(ac)$ se lleva a cabo de la siguiente manera:

$$AgNO_3(ac) + NaCl(ac) \longrightarrow NaNO_3(ac) + AgCl(s)$$

a) Consulte el apéndice C para calcular el ΔH° en la ecuación iónica neta de esta reacción. ***b***) ¿Qué valor esperaría que tu-

viera $\Delta H°$ para la ecuación molecular global, en comparación con el valor para la ecuación iónica neta? Explique su respuesta. ***c***) Utilice los resultados de los incisos *a*) y *b*) junto con los datos del apéndice C, para determinar el valor del $\Delta H_f°$ del $AgNO_3(ac)$.

[**5.117**] Una muestra de un hidrocarburo hace combustión completa en $O_2(g)$ para producir 21.83 g de $CO_2(g)$, 4.47 g de $H_2O(g)$ y 311 kJ de calor. ***a***) ¿Cuál es la masa de la muestra de hidrocarburo que hizo combustión? ***b***) ¿Cuál es la fórmula empírica del hidrocarburo? ***c***) Calcule el valor de $\Delta H_f°$ por cada unidad de la fórmula empírica del hidrocarburo. ***d***) ¿Cree que el hidrocarburo es uno de los que aparecen listados en el apéndice C? Explique su respuesta.

5.118 La molécula del metano, CH_4, tiene la geometría que muestra la figura 2.19. Imagine un proceso hipotético en el cual la molécula de metano se "expande", extendiendo simultáneamente los cuatro enlaces de C—H hasta el infinito. Entonces se tiene el proceso

$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4\,H(g)$$

a) Compare este proceso con la inversa de la reacción que representa la entalpía estándar de formación de $CH_4(g)$. ***b***) Calcule el cambio de entalpía en cada caso. ¿Cuál es el proceso más endotérmico? ¿Qué explica la diferencia en los valores de $\Delta H°$? ***c***) Suponga que 3.45 g de $CH_4(g)$ reaccionan con 1.22 g de $F_2(g)$, y se forman $CF_4(g)$ y $HF(g)$ como productos únicos. ¿Cuál es el reactivo limitante en esta reacción? Si la reacción se efectúa a presión constante, ¿qué cantidad de calor se libera?

5.119 Con frecuencia, los suministros de energía mundial se miden en la unidad térmica británica "quad" (10^{12} Btu). Según las proyecciones, en 2015, el consumo de energía en el mundo será de 5.81×10^{17} kJ. ***a***) Con referencia al ejercicio 5.17, ¿cuántos quads de energía representa esta cantidad? ***b***) El actual consumo de energía anual en Estados Unidos es de 99.5 quads. Suponga que toda esta energía se genera quemando $CH_4(g)$ en la forma de gas natural. Si la combustión del $CH_4(g)$ fuera completa y 100% eficiente, ¿cuántos moles de $CH_4(g)$ necesitarían quemarse para cubrir la demanda de energía de Estados Unidos? ***c***) ¿Cuántos kilogramos de $CO_2(g)$ se generarían en la combustión descrita en el inciso *b*)? ***d***) Compare su respuesta del inciso *c*) con la información dada en el ejercicio 5.111. ¿Piensa que la fotosíntesis es un medio adecuado para mantener estable el nivel de CO_2 en la atmósfera?

A CONTINUACIÓN...

6.1 NATURALEZA ONDULATORIA DE LA LUZ
Aprenderemos que la luz (energía radiante o *radiación electromagnética*) tiene propiedades ondulatorias y, por lo tanto, se caracteriza por su longitud de *onda, frecuencia* y *velocidad*.

6.2 ENERGÍA CUANTIZADA Y FOTONES
Veremos que la radiación electromagnética también manifiesta propiedades de partícula y puede describirse en términos de *fotones* o "partículas" de luz.

6.3 ESPECTROS DE LÍNEAS Y EL MODELO DE BOHR
Analizaremos el hecho de que los átomos emiten luz de colores característicos (*espectros de líneas*), cuando se les estimula adecuadamente. Los espectros de líneas indican que los electrones existen solo en ciertos niveles de energía alrededor de un núcleo, y que la energía está relacionada con el movimiento que realiza un electrón de un nivel a otro. El modelo atómico de Bohr representa al átomo considerando que los electrones se mueven alrededor del núcleo solo en ciertas órbitas permitidas.

6.4 COMPORTAMIENTO ONDULATORIO DE LA MATERIA
Veremos también que la materia tiene propiedades ondulatorias. Como resultado de ello, es imposible determinar de manera simultánea la posición y el movimiento de un electrón en un átomo (*principio de incertidumbre de Heisenberg*).

6.5 MECÁNICA CUÁNTICA Y ORBITALES ATÓMICOS
Descubriremos que es posible describir el comportamiento de los electrones considerando que presentan propiedades de ondas. Las *funciones de onda* que describen matemáticamente la



LOS TUBOS DE VIDRIO DE LAS LUCES DE NEÓN contienen diversos gases que pueden ser excitados con la electricidad. La luz se produce cuando los átomos excitados eléctricamente regresan a sus estados de más baja energía.

posición del electrón y la energía de un átomo se conocen como *orbitales atómicos*. Los orbitales pueden describirse con una notación abreviada mediante los *números cuánticos*.

6.6 REPRESENTACIONES DE ORBITALES
Mostraremos las formas tridimensionales de los orbitales y cómo se representan utilizando gráficas de densidad electrónica.

6.7 ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS
Reconoceremos que los niveles de energía de un electrón en un átomo se modifican cuando se encuentran varios electrones en el átomo. El electrón en sí tiene una propiedad mecánico-cuántica llamada *espín*. El *principio de exclusión de Pauli* establece que dos electrones en un átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos (tres para el orbital y uno para el espín). Por lo tanto, un orbital puede tener un máximo de dos electrones.

6.8 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS
En esta sección nos daremos cuenta de que al conocer las energías de los orbitales, así como algunas características fundamentales de los electrones descritas por la *regla de Hund*, nos permite determinar la forma en que los electrones se distribuyen en los diferentes orbitales de un átomo (*configuraciones electrónicas*).

6.9 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS Y LA TABLA PERIÓDICA
Observaremos que la configuración electrónica de un átomo se relaciona con la ubicación del elemento en la tabla periódica.

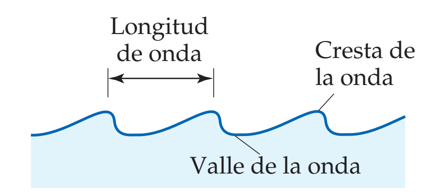
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS

¿QUÉ SUCEDE CUANDO ALGUIEN enciende una luz de neón? Los electrones de los átomos de neón se excitan hacia un nivel de energía más alto por medio de la electricidad. Un electrón puede permanecer en un estado de mayor energía por muy poco tiempo, y emite luz cuando regresa a un nivel de energía más bajo. El resplandor resultante se explica mediante uno de los descubrimientos más revolucionarios del siglo XX, la *teoría cuántica*, que explica gran parte del comportamiento de los electrones en los átomos.

En este capítulo se estudia la teoría cuántica y su importancia en la química. Comenzaremos analizando la naturaleza de la luz y cómo la teoría cuántica cambió nuestra concepción sobre ella. Exploraremos algunas de las herramientas que se utilizan en la *mecánica cuántica*, la “nueva” física que tuvo que desarrollarse para describir correctamente a los átomos. Después utilizaremos la teoría cuántica para describir los arreglos de los electrones en los átomos, lo que conocemos como la **estructura electrónica** de los átomos. La estructura electrónica de un átomo se refiere al número de electrones en el átomo, así como a su distribución alrededor del núcleo y sus correspondientes energías. Veremos que la descripción cuántica de la estructura electrónica de los átomos nos ayuda a entender el arreglo de los elementos en la tabla periódica, y a comprender por qué el helio y el neón, por ejemplo, son gases no reactivos, mientras que el sodio y el potasio son metales blandos reactivos.



▲ **FIGURA 6.1 Ondas en el agua.** El movimiento de un barco en el agua forma ondas que se alejan de la embarcación.

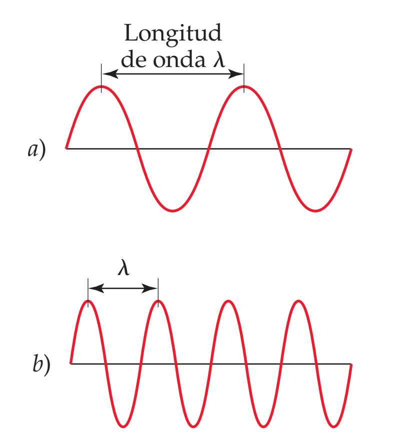


▲ **FIGURA 6.2 Ondas de agua.** La *longitud de onda* es la distancia entre dos crestas adyacentes o dos valles adyacentes.



IMAGINE

¿Si la onda *a*) tiene una longitud de onda de 1.0 m y una frecuencia de 3.0×10^8 ciclos/s, ¿cuál es la longitud de onda y la frecuencia de la onda *b*)?



▲ **FIGURA 6.3 Ondas electromagnéticas.** Al igual que las ondas de agua, la radiación electromagnética se caracteriza por una longitud de onda. Observe que cuanto más corta es la longitud de onda, λ, mayor es la frecuencia, ν. La longitud de onda en *b*) es la mitad que en el caso *a*), y la frecuencia de la onda en *b*) es, por lo tanto, el doble de la frecuencia en *a*).

6.1 NATURALEZA ONDULATORIA DE LA LUZ

Gran parte del conocimiento actual sobre la estructura electrónica de los átomos provino del análisis de la luz que emiten o absorben las sustancias. Por lo tanto, para comprender la estructura electrónica debemos aprender un poco más sobre la luz. La luz que percibimos con nuestros ojos, la *luz visible*, es un ejemplo de **radiación electromagnética**. Puesto que esta transporta la energía a través del espacio, también se le conoce como *energía radiante*.

Existen muchos tipos de radiación electromagnética además de la luz visible. Estas diferentes formas —como las ondas de radio que llevan la música hasta nuestros aparatos de radio, la radiación infrarroja (calor) de una chimenea ardiente y los rayos X— tal vez parezcan muy diferentes entre sí, pero comparten ciertas características fundamentales.

Todos los tipos de radiación electromagnética se mueven a través del vacío a una velocidad de 3.00×10^8 m/s, la *velocidad de la luz*. Todos tienen características ondulatorias parecidas a las de las ondas que se mueven en el agua. Las ondas en el agua resultan de la energía que se le transmite, tal vez por lanzar una piedra o por el movimiento de un barco en la superficie del mar (◀ **FIGURA 6.1**). Esta energía se manifiesta en forma de movimientos hacia arriba y hacia abajo en el agua.

La sección transversal de una onda de agua (◀ **FIGURA 6.2**) muestra su comportamiento periódico, lo que significa que el patrón de las crestas y valles se repite a intervalos regulares. La distancia entre dos crestas adyacentes (o entre dos valles adyacentes) se conoce como **longitud de onda**. El número de longitudes de onda completas, o *ciclos*, que pasan por un punto determinado cada segundo es la **frecuencia** de la onda.

Al igual que en el caso de las ondas de agua, se puede asignar una frecuencia y una longitud de onda a las ondas electromagnéticas, como se muestra en la ◀ **FIGURA 6.3**. Estas y todas las demás características de la onda de la radiación electromagnética se deben a las oscilaciones periódicas de las intensidades de los campos eléctrico y magnético asociados con la radiación.

La velocidad de las ondas de agua puede variar dependiendo de cómo se generan; por ejemplo, las ondas producidas por una lancha veloz viajan más rápido que las producidas por un bote de remos. En contraste, toda la radiación electromagnética se mueve con la misma velocidad, 3.00×10^8 m/s, la velocidad de la luz. Como resultado, la longitud de onda y la frecuencia de la radiación electromagnética siempre se relacionan de la misma manera. Si la longitud de onda es grande, habrá menos ciclos de la onda que pasan por un punto cada segundo, y la frecuencia será menor. De forma inversa, una onda con alta frecuencia, debe tener una longitud de onda corta. Esta relación inversa entre la frecuencia y la longitud de onda de la radiación electromagnética puede expresarse mediante la ecuación

$$c = \lambda\nu \qquad [6.1]$$

donde c es la velocidad de la luz, λ (lambda) es la longitud de onda y ν (nu) es la frecuencia.

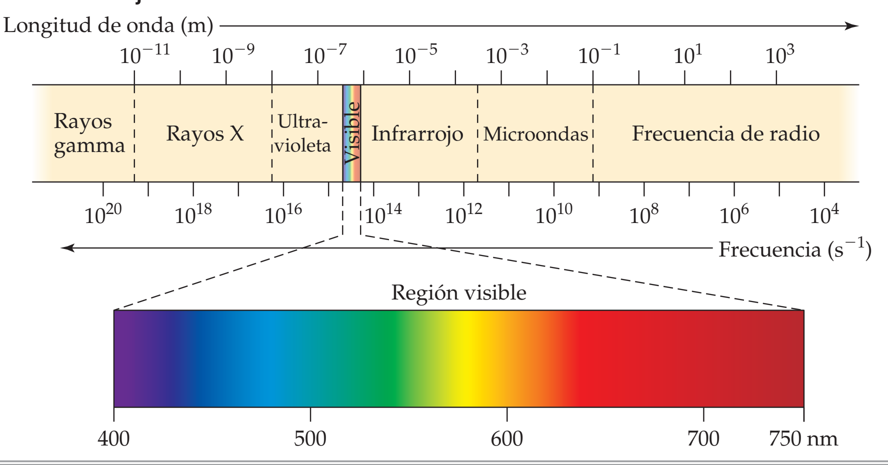
¿Por qué las distintas formas de radiación electromagnética tienen propiedades diferentes? Sus diferencias se deben a sus distintas longitudes de onda. La ▶ **FIGURA 6.4** muestra los distintos tipos de radiación electromagnética en orden creciente de longitud de onda, una visualización llamada *espectro electromagnético*. Observe que las longitudes de onda abarcan un amplio intervalo. Las longitudes de onda de los rayos gamma son similares a los diámetros del núcleo de un átomo, mientras que las longitudes de onda de las ondas de radio pueden ser más largas que las dimensiones de un campo de fútbol. Observe también que la luz visible, que corresponde a longitudes de onda entre 400 y 750 nm (4×10^{-7} m a 7×10^{-7} m), son una parte extremadamente pequeña del espectro electromagnético. La unidad de longitud generalmente elegida para expresar la longitud de onda depende del tipo de radiación, como se muestra en la ▼ **TABLA 6.1**.

TABLA 6.1 • Unidades comunes de longitud de onda para la radiación electromagnética

Unidad	Símbolo	Longitud (m)	Tipo de radiación
Angstrom	Å	10^{-10}	Rayos X
Nanómetro	nm	10^{-9}	Ultravioleta, visible
Micrómetro	μm	10^{-6}	Infrarrojo
Milímetro	mm	10^{-3}	Microonda
Centímetro	cm	10^{-2}	Microonda
Metro	m	1	TV, radio
Kilómetro	km	1000	Radio

IMAGINE

¿Cómo se comparan la longitud de onda y la frecuencia de los rayos X con las de la luz roja de un letrero de neón?

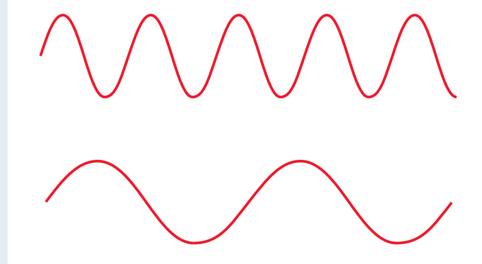


◀ **FIGURA 6.4 Espectro electromagnético.** Las longitudes de onda del espectro oscilan desde los rayos gamma que son muy cortas, hasta las ondas de radio que son muy largas.

La frecuencia se expresa en ciclos por segundo, una unidad también conocida como *hertz* (Hz). Como se entiende que hay ciclos implicados, las unidades de frecuencia en general se expresan simplemente como “por segundo”, lo que se denota como s^{-1} o /s. Por ejemplo, una frecuencia de 820 kilohertz (kHz), que es común para una estación de radio AM, podría escribirse como 820 kHz, 820,000 Hz, 820,000 s^{-1}, o bien, 820,000/s.

EJERCICIO RESUELTO 6.1 Conceptos de longitud de onda y frecuencia

Al margen se presentan dos ondas electromagnéticas. ***a***) ¿Qué onda tiene mayor frecuencia? ***b***) Si una onda representa la luz visible y la otra representa radiación infrarroja, ¿cuál es cuál?



SOLUCIÓN

a) La onda que se ilustra en la parte inferior tiene mayor longitud de onda (una distancia mayor entre las crestas). A mayor longitud de onda, menor frecuencia ($\nu = c/\lambda$). Por lo tanto, la onda inferior tiene menor frecuencia y la superior tiene mayor frecuencia.
b) El espectro electromagnético (figura 6.4) indica que la radiación infrarroja tiene una longitud de onda mayor que la luz visible. Entonces, la onda inferior corresponde a la radiación infrarroja.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Si una de las ondas al margen representa luz azul y la otra luz roja, ¿cuál es cuál?

Respuesta: La parte extendida de luz visible de la figura 6.4 nos indica que la luz roja tiene una longitud de onda mayor que la luz azul. La onda inferior tiene longitud de onda mayor (menor frecuencia), por lo que sería la luz roja.

UNA MIRADA DE CERCA

LA RAPIDEZ DE LA LUZ

¿Cómo sabemos que la luz tiene una velocidad finita y que no se mueve infinitamente rápido?

A finales del siglo XVII, el astrónomo danés Ole Rømer (1644-1710) midió las órbitas de varias lunas de Júpiter. Estas lunas se mueven mucho más rápido que la nuestra; completan sus órbitas en lapsos de 1 a 7 días y son eclipsadas por la sombra de Júpiter en cada revolución. Durante muchos meses, Rømer midió discrepancias de hasta 10 minutos en los tiempos de estas órbitas. Llegó a la conclusión de que las discrepancias se debían a que Júpiter se encontraba más lejos de la Tierra en diferentes momentos del año. Entonces, la luz del Sol, la cual se reflejaba en Júpiter y finalmente en su telescopio, tenía que viajar más lejos en diferentes épocas del año, lo que implicaba que la luz viaja con una velocidad finita. Los datos de Rømer condujeron a la primera estimación de la velocidad de la luz, 3.5×10^8 m/s.

Desde la época de Rømer se han utilizado técnicas cada vez más complejas para medir la velocidad de la luz. Por ejemplo, en 1927, A. A. Michelson (1852-1931) instaló un espejo giratorio en la cima del Monte Wilson en California. El espejo rebotaba la luz en la cima del Monte San Antonio, a 22 millas de distancia, donde otro espejo rebotaba de regreso la luz hacia el Monte Wilson. Michelson fue capaz de modificar la velocidad del espejo giratorio y medir pequeños desplazamientos en la posición del punto reflejado. El valor para la velocidad de la luz (en el aire), de acuerdo con este experimento, es de $2.9980 \pm 0.0002 \times 10^8$ m/s. La principal fuente de error es la distancia entre los espejos, el cual se calculó en menos de un quinto de pulgada en 22 millas.

En 1975, el valor medido fue aún más preciso, $2.99792458 \pm 0.00000004 \times 10^8$ m/s (en el vacío); el error se debe sobre todo a la incertidumbre en la longitud del metro. En 1983, el metro se redefinió sobre la base de la distancia que recorre la luz en el vacío en un segundo. Como resultado, el valor de la velocidad de la luz se convirtió en una cantidad fija y exacta, $c = 2.99792458 \times 10^8$ m/s.

EJERCICIO RESUELTO 6.2 Cálculo de la frecuencia de la longitud de onda

La luz amarilla emitida por una lámpara de vapor de sodio para alumbrado público tiene una longitud de onda de 589 nm. ¿Cuál es la frecuencia de esta radiación?

SOLUCIÓN

Análisis Se nos da la longitud de onda, λ, de la radiación y se nos pide calcular su frecuencia, ν.

Estrategia La relación entre la longitud de onda y la frecuencia está dada por la ecuación 6.1. Podemos despejar ν y utilizar los valores de λ y c para obtener una respuesta numérica. (La velocidad de la luz, c, es una constante fundamental cuyo valor es 3.00×10^8 m/s).

Solución Al resolver la ecuación 6.1 para determinar la frecuencia, obtenemos $\nu = c/\lambda$. Cuando sustituimos los valores de c y λ, observamos que las unidades de longitud de estas dos cantidades son diferentes. Podemos convertir la longitud de onda de nanómetros a metros para que las unidades se eliminen:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \left(\frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{589 \text{ nm}}\right)\left(\frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}}\right) = 5.09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Comprobación La alta frecuencia es razonable debido a la corta longitud de onda. Las unidades son adecuadas, ya que la frecuencia tiene unidades "por segundo" o s^{-1}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) Un láser utilizado en cirugía de la vista para unir las retinas desprendidas produce una radiación con una longitud de onda de 640.0 nm. Calcule la frecuencia de esta radiación. ***b***) Una estación de radio FM transmite radiación electromagnética a una frecuencia de 103.4 MHz (megahertz; MHz = 10^6 s^{-1}). Calcule la longitud de onda de esta radiación. La velocidad de la luz es 2.998×10^8 m/s, con cuatro cifras significativas.

Respuestas: ***a***) 4.688×10^{14} s^{-1}, ***b***) 2.899 m



PIÉNSELO UN POCO

Nuestros cuerpos son penetrados por los rayos X, pero no por la luz visible. ¿Esto se debe a que los rayos X viajan más rápido que la luz visible?

6.2 ENERGÍA CUANTIZADA Y FOTONES

Aunque el modelo ondulatorio de la luz explica muchos aspectos de su comportamiento, este modelo no logra explicar otros fenómenos. Tres de estos son particularmente relevantes para entender cómo interactúan la radiación electromagnética y los átomos: **1.** la emisión de luz por objetos calientes (referida como *radiación de cuerpo negro* debido a que los objetos estudiados se ven negros antes de calentarse), **2.** la emisión de electrones de superficies metálicas en las que incide luz (*efecto fotoeléctrico*) y **3.** la emisión de luz de los átomos de gas electrónicamente excitados (*espectros de emisión*). Examinaremos los dos primeros fenómenos a continuación, y el tercero en la sección 6.3.

IMAGINE

¿Qué área de la fotografía corresponde a la temperatura más alta?



▲ **FIGURA 6.5 Color y temperatura.** El color y la intensidad de la luz emitida por un objeto caliente, tal como en el caso del acero fundido, dependen de la temperatura del objeto.

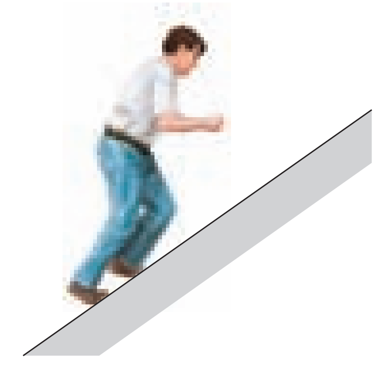
Los objetos calientes y la cuantización de la energía

Cuando los sólidos se calientan, emiten radiación, como se aprecia en el resplandor rojo de los quemadores de una estufa eléctrica, o en la luz blanca brillante de una bombilla de tungsteno. La distribución de la longitud de onda de la radiación depende de la temperatura; un objeto caliente al rojo vivo, por ejemplo, tiene menor temperatura que uno de tonalidad amarilla o blanca (◀ **FIGURA 6.5**). A finales del siglo XIX, varios físicos estudiaron este fenómeno tratando de entender la relación entre la temperatura, la intensidad y las longitudes de onda de las radiaciones emitidas. Las leyes de la física que prevalecían entonces no podían explicar tales observaciones.

En 1900 un físico alemán, llamado Max Planck (1858-1947), resolvió el problema suponiendo que la energía podía ser emitida o absorbida por los átomos en "paquetes" discretos fundamentales. Planck dio el nombre de **cuanto** (lo que significa "cantidad fija") a la cantidad más pequeña de energía que puede emitirse o absorberse como radiación electromagnética. Propuso que la energía, E, de un solo cuanto fuera igual a una constante multiplicada por la frecuencia de la radiación:

$$E = h\nu \qquad [6.2]$$





◀ **FIGURA 6.6 Cambio cuantizado contra cambio continuo en la energía.**

La constante h se conoce como **constante de Planck** y tiene un valor de 6.626×10^{-34} joules-segundo (J-s).

De acuerdo con la teoría de Planck, la materia puede emitir o absorber energía solo en múltiplos enteros de $h\nu$, tales como $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, y así sucesivamente. Por ejemplo, si la cantidad de energía emitida por un átomo es $3h\nu$, decimos que se emitieron 3 cuantos de energía. Como la energía puede liberarse solo en cantidades específicas, decimos que las energías permitidas están *cuantizadas*, esto es, sus valores están restringidos a ciertas cantidades. Se demostró que la propuesta revolucionaria de Planck de que la energía está cuantizada era correcta, y en 1918 se le otorgó el Premio Nobel de Física por su trabajo sobre la teoría cuántica.

Si la idea de energías cuantizadas parece extraña, podría ser útil plantear una analogía entre una rampa y una escalera (▲ **FIGURA 6.6**). Cuando usted sube por una rampa, su energía potencial se incrementa de forma uniforme y continua. Cuando sube por una escalera, solo puede subir *sobre* escalones individuales, no *entre* ellos, por lo que su energía potencial se restringe a ciertos valores y, por lo tanto, está cuantizada.

Si la teoría cuántica de Planck es correcta, ¿por qué sus efectos no son más evidentes en nuestra vida cotidiana? ¿Por qué los cambios de energía parecen continuos y no cuantizados, o "escalonados"? Observe que la constante de Planck es un número extremadamente pequeño. Así, un cuanto de energía, $h\nu$, es una cantidad sumamente pequeña. Las reglas de Planck sobre la ganancia o pérdida de energía siempre son las mismas, ya sea que se refieran a objetos cuyos tamaños se encuentren en la escala cotidiana o a objetos microscópicos. Sin embargo, con los objetos macroscópicos cotidianos, la ganancia o pérdida de un solo cuanto de energía pasa desapercibida. En cambio, cuando tratamos con materia en el nivel atómico, el efecto de las energías cuantizadas es mucho más significativo.


PIÉNSELO UN POCO

Calcule la energía (a una cifra significativa) de un cuanto de radiación electromagnética cuya frecuencia es 5×10^{-3} s^{-1}. ¿Puede esta radiación producir una liberación de energía $E = 5 \times 10^{-36}$ J? ¿Por qué?

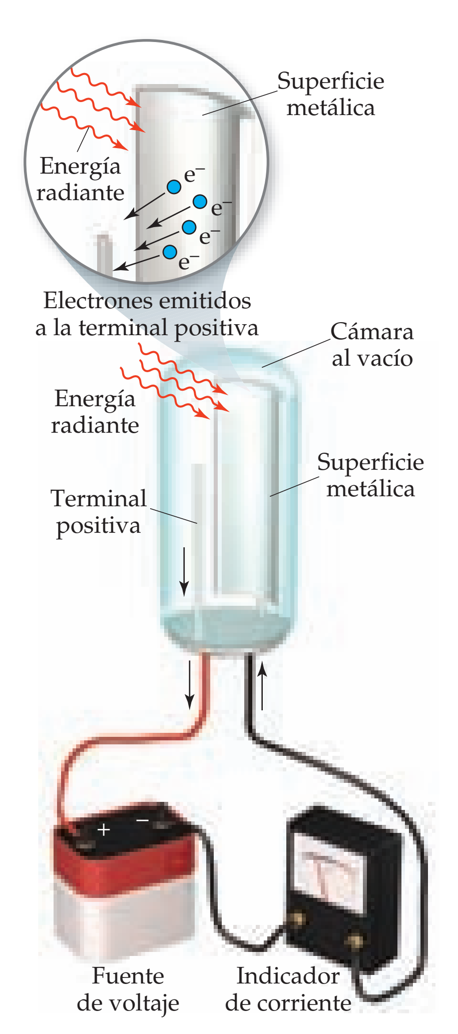
El efecto fotoeléctrico y los fotones

Algunos años después de que Planck presentara su teoría cuántica, los científicos comenzaron a ver su utilidad en un gran número de observaciones experimentales. En 1905, Albert Einstein (1879-1955) utilizó la teoría de Planck para explicar el **efecto fotoeléctrico** (▶ **FIGURA 6.7**). La luz que incide sobre una superficie metálica limpia ocasiona que la superficie emita electrones. Para la emisión de electrones, se requiere una frecuencia mínima de la luz, diferente para los distintos metales. Por ejemplo, la luz con una frecuencia de 4.60×10^{14} s^{-1} o mayor provoca que el cesio metálico emita electrones, pero la luz con una frecuencia menor no tiene efecto alguno.

Para explicar el efecto fotoeléctrico, Einstein supuso que la energía radiante que incide sobre la superficie del metal se comporta como un conjunto de paquetes fundamentales de energía. Cada paquete, que es como una "partícula" de energía, se denomina **fotón**.


IMAGINE

¿Por qué es necesario llevar a cabo este experimento en una cámara al vacío?



▲ **FIGURA 6.7 El efecto fotoeléctrico.**

Extendiendo la teoría cuántica de Planck, Einstein dedujo que cada fotón debía tener una energía igual a la constante de Planck multiplicada por la frecuencia de la luz:

$$\text{Energía del fotón} = E = h\nu \quad [6.3]$$

Por lo tanto, la energía radiante está cuantizada.

En condiciones adecuadas, los fotones que inciden sobre una superficie metálica transfieren su energía a los electrones del metal. Se requiere de cierta cantidad de energía, denominada *función trabajo*, para que un electrón supere las fuerzas de atracción que lo unen al metal. Si los fotones que inciden sobre el metal tienen menos energía que la función trabajo, los electrones no tendrán la energía suficiente para ser emitidos del metal, incluso si el haz de luz es intenso. Sin embargo, si los fotones tienen una energía mayor que la función trabajo del metal particular, se emiten electrones. La intensidad (el brillo) de la luz está relacionada con el número de fotones que llegan a la superficie por unidad de tiempo, pero no con la energía de cada fotón. Einstein ganó el Premio Nobel de Física en 1921 por explicar el efecto fotoeléctrico.

Para comprender mejor lo que es un fotón, imagine que tiene una fuente de luz que produce radiación con una sola longitud de onda. Además, suponga que usted pudiera encender y apagar la luz cada vez más rápido para generar destellos de energía cada vez más pequeños. La teoría del fotón de Einstein nos indica que en algún momento obtendríamos el destello más pequeño de energía, dado por $E = h\nu$. El destello más pequeño de energía consiste en un solo fotón de luz.

EJERCICIO RESUELTO 6.3 Energía de un fotón

Calcule la energía de un fotón de luz amarilla con una longitud de onda de 589 nm.

SOLUCIÓN

Análisis Nuestro objetivo es calcular la energía, E, de un fotón, dada $\lambda = 589$ nm.

Estrategia Utilizamos la ecuación 6.1 para convertir la longitud de onda en frecuencia:

$$\nu = c/\lambda$$

Después podemos usar la ecuación 6.3 para calcular la energía:

$$E = h\nu$$

Solución La frecuencia, ν, se calcula a partir de la longitud de onda dada, como muestra el ejercicio resuelto 6.2:

$$\nu = c/\lambda = 5.09 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

El valor de la constante de Planck, h, está dado tanto en el texto como en la tabla de constantes físicas que aparece en la tercera de forros, por lo que podemos calcular E con facilidad:

$$E = (6.626 \times 10^{-34}\ \text{J-s})(5.09 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}) = 3.37 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Comentario Si un fotón de energía radiante proporciona 3.37×10^{-19} J, entonces un mol de estos fotones dará

$$(6.02 \times 10^{23}\ \text{fotones/mol})(3.37 \times 10^{-19}\ \text{J/fotón}) = 2.03 \times 10^{5}\ \text{J/mol}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) Un láser emite luz con una frecuencia de $4.69 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$. ¿Cuál es la energía de un fotón de esta radiación? ***b***) Si el láser emite un pulso de energía que contiene 5.0×10^{17} fotones de esta radiación, ¿cuál es la energía total del pulso? ***c***) Si el láser emite 1.3×10^{-2} J de energía durante un pulso, ¿cuántos fotones se emiten?

Respuestas: ***a***) 3.11×10^{-19} J, ***b***) 0.16 J, ***c***) 4.2×10^{16} fotones

La idea de que la energía de la luz depende de su frecuencia nos ayuda a comprender los diversos efectos que tienen distintos tipos de radiación electromagnética. Por ejemplo, debido a la alta frecuencia (longitud de onda corta) de los rayos X (figura 6.4), los fotones de los rayos X ocasionan daño a los tejidos e incluso cáncer. Por lo tanto, las señales que normalmente se colocan alrededor del equipo de rayos X nos advierten sobre la radiación de alta energía.

Aunque la teoría de Einstein considera la luz como un flujo de fotones en vez de una onda, y explica el efecto fotoeléctrico y muchas otras observaciones, también plantea un dilema. ¿La luz es una onda o una partícula? La única forma de resolver este dilema es adoptar lo que parecería una posición muy inusual: debemos considerar que la luz posee tanto características de onda como de partícula y, según la situación, se comportará más como una onda o más como un conjunto de partículas. Pronto veremos que esta naturaleza dual de la luz también es característica de la materia.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué tiene más energía, un fotón de luz infrarroja o un fotón de luz ultravioleta?

6.3 ESPECTROS DE LÍNEAS Y EL MODELO DE BOHR

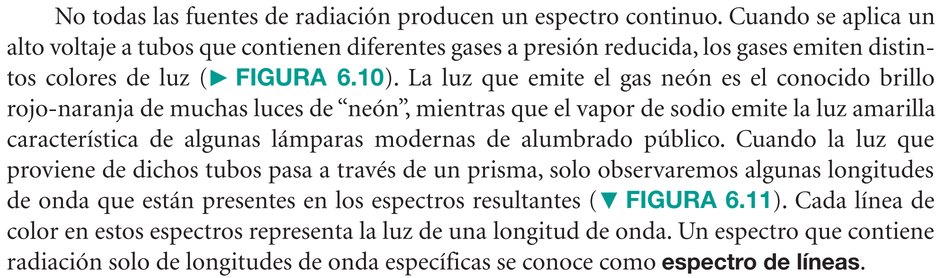
El trabajo de Planck y Einstein preparó el camino para comprender cómo se acomodan los electrones en los átomos. En 1913, el físico danés Niels Bohr (▶ **FIGURA 6.8**) ofreció una explicación teórica de los *espectros de líneas*, otro fenómeno que confundió a los científicos durante el siglo XIX.



▲ **FIGURA 6.8 Gigantes de la cuántica.** Niels Bohr (derecha) con Albert Einstein. Bohr (1885-1962) realizó contribuciones importantes a la teoría cuántica y fue galardonado con el Premio Nobel de Física en 1922.

Espectros de líneas

Una fuente particular de energía radiante puede emitir una sola longitud de onda, como en el caso de la luz de un láser. La radiación compuesta por una sola longitud de onda es *monocromática*. Sin embargo, la mayoría de las fuentes comunes de radiación, como las bombillas eléctricas y las estrellas, producen radiación en un amplio intervalo de longitudes de onda distintas y es *policromática*. Un **espectro** se produce cuando la radiación de estas fuentes se separa en sus diferentes componentes de longitud de onda, como lo muestra la ▶ **FIGURA 6.9**. El espectro resultante consiste en una gama continua de colores; el violeta se fusiona con el índigo, el índigo con el azul, y así sucesivamente, sin separaciones entre ellos. Este arcoíris de colores, que contiene luz de todas las longitudes de onda, se conoce como **espectro continuo**. El ejemplo más común de un espectro continuo es el arcoíris que se produce cuando las gotas de lluvia o la neblina actúan como prismas y dispersan la luz solar.



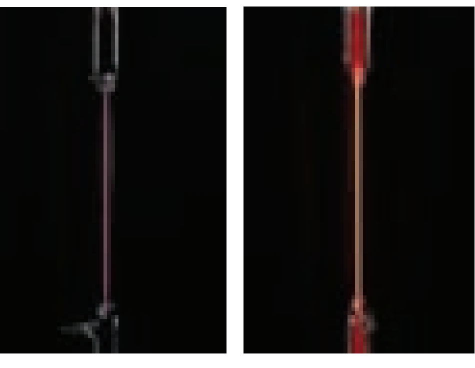


▲ **FIGURA 6.9 Creación de un espectro.** Un espectro continuo visible se produce cuando un haz angosto de luz blanca pasa a través de un prisma. La luz blanca podría ser la luz solar o la de una lámpara incandescente.

No todas las fuentes de radiación producen un espectro continuo. Cuando se aplica un alto voltaje a tubos que contienen diferentes gases a presión reducida, los gases emiten distintos colores de luz (▶ **FIGURA 6.10**). La luz que emite el gas neón es el conocido brillo rojo-naranja de muchas luces de "neón", mientras que el vapor de sodio emite la luz amarilla característica de algunas lámparas modernas de alumbrado público. Cuando la luz que proviene de dichos tubos pasa a través de un prisma, solo observaremos algunas longitudes de onda que están presentes en los espectros resultantes (▼ **FIGURA 6.11**). Cada línea de color en estos espectros representa la luz de una longitud de onda. Un espectro que contiene radiación solo de longitudes de onda específicas se conoce como **espectro de líneas**.

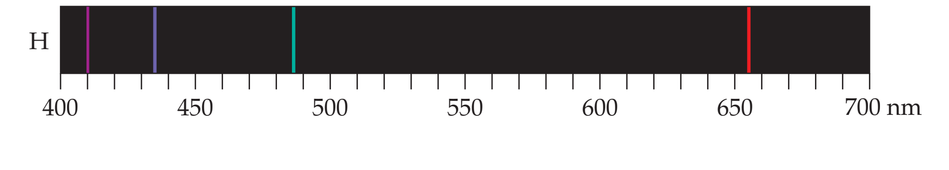
Cuando los científicos detectaron por primera vez el espectro de líneas del hidrógeno a mediados del siglo XIX, quedaron fascinados por su sencillez. En esa época, solo se observaron cuatro líneas con longitudes de onda de 410 nm (violeta), 434 nm (azul), 486 nm (azul-verde) y 656 nm (rojo) (figura 6.11). En 1885, un maestro de escuela suizo, llamado Johann Balmer, mostró que las longitudes de onda de estas cuatro líneas se ajustaban a una fórmula sorprendentemente sencilla que relacionaba las longitudes de onda con números enteros. Más adelante, se encontraron líneas adicionales en las regiones del ultravioleta e infrarrojo del espectro del hidrógeno. Pronto la ecuación de Balmer se extendió a una más general, llamada *ecuación de Rydberg*, la cual nos permite calcular las longitudes de onda de todas las líneas espectrales del hidrógeno

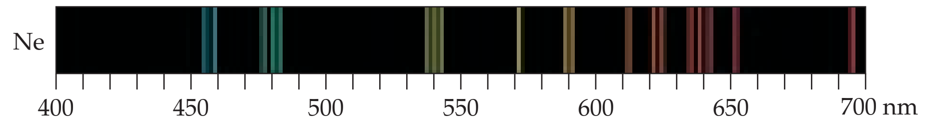
$$\frac{1}{\lambda} = (R_H)\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad [6.4]$$



▲ **FIGURA 6.10 Emisión atómica de hidrógeno y neón.** Diferentes gases emiten luz de distintos colores característicos cuando una corriente eléctrica pasa a través de ellos.

En esta fórmula, λ es la longitud de onda de una línea espectral, R_H es la *constante de Rydberg* ($1.096776 \times 10^7\ \text{m}^{-1}$), y n_1 y n_2 son enteros positivos, con n_2 mayor que n_1. ¿Cómo podría





◀ **FIGURA 6.11 Espectros de líneas del hidrógeno y del neón.**

explicarse la notable sencillez de esta ecuación? Los científicos tardaron casi 30 años en responder a esta pregunta.

El modelo de Bohr

Para explicar el espectro de líneas del hidrógeno, Bohr supuso que los electrones en los átomos de hidrógeno se movían en órbitas circulares alrededor del núcleo, pero esta suposición plantea un problema. De acuerdo con la física clásica, una partícula cargada (como un electrón) que se mueve en una trayectoria circular debe perder continuamente energía. Al perder energía, el electrón debe describir una trayectoria en espiral dentro del núcleo cargado positivamente. Sin embargo, este comportamiento, no ocurre; los átomos del hidrógeno son estables. Entonces, ¿cómo podemos explicar esta aparente violación a las leyes de la física? Bohr analizó este problema de forma similar a Planck cuando examinó el problema sobre la naturaleza de la radiación emitida por objetos calientes: Bohr supuso que las leyes de la física que prevalecían eran inadecuadas para describir todos los aspectos de los átomos. Además, adoptó la idea de Planck de que las energías están cuantizadas.

Bohr basó su modelo en tres postulados:

1. Solo las órbitas con ciertos radios, correspondientes a ciertas energías definidas, están permitidas para el electrón de un átomo de hidrógeno.
2. Un electrón en una órbita permitida se encuentra en un estado de energía "permitido". Un electrón en un estado de energía permitido no irradia energía y, por lo tanto, no cae en espiral dentro del núcleo.
3. La energía es emitida o absorbida por un electrón solo cuando este cambia de un estado de energía permitido hacia otro. Esta energía es emitida o absorbida como un fotón, que tiene energía $E = h\nu$.



IMAGINE

Si la transición de un electrón desde el estado $n = 3$ al estado $n = 2$ da por resultado la emisión de luz visible, ¿la transición desde el estado $n = 2$ al estado $n = 1$ tiene mayor probabilidad de dar por resultado la emisión de radiación infrarroja o ultravioleta?

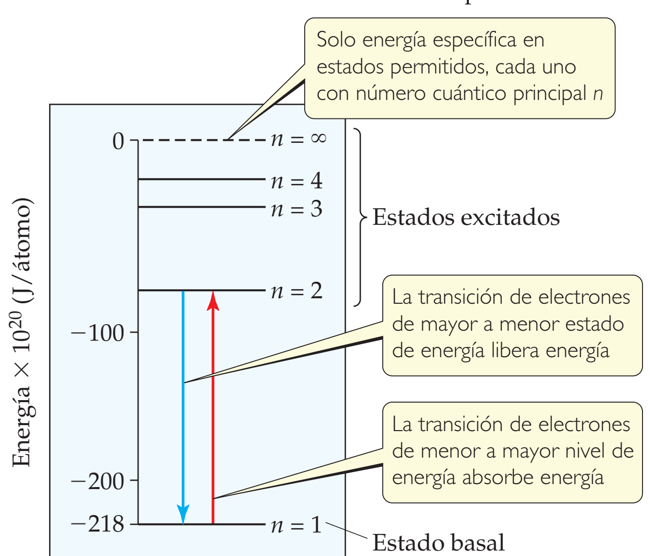
PIÉNSELO UN POCO

Antes de leer más sobre los detalles del modelo de Bohr, reflexione cómo explica el hecho de que el gas hidrógeno emite un espectro de líneas (figura 6.11), en lugar de un espectro continuo.

Los estados de energía del átomo de hidrógeno

A partir de sus tres postulados y utilizando las ecuaciones clásicas de movimiento y de interacción de cargas eléctricas, Bohr calculó las energías correspondientes con cada órbita permitida para el electrón del átomo de hidrógeno. Al final, las energías calculadas se ajustaron a la fórmula

$$E = (-hcR_H)\left(\frac{1}{n^2}\right) = (-2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})\left(\frac{1}{n^2}\right) \qquad [6.5]$$



▲ **FIGURA 6.12 Niveles de energía en el átomo de hidrógeno.** Solamente se muestran estados de $n = 1$ a $n = 4$ y $n = \infty$. La energía es liberada o absorbida cuando un electrón pasa de un estado de energía a otro.

donde h, c y R_H son la constante de Planck, la velocidad de la luz, y la constante de Rydberg, respectivamente. El entero n, que puede tener valores enteros de 1, 2, 3,... ∞, se denomina *número cuántico principal*. Cada órbita corresponde a un valor diferente de n, y el radio de la órbita se hace más grande conforme n aumenta. Por lo tanto, la primera órbita permitida (la más cercana al núcleo) tiene $n = 1$, la siguiente órbita permitida (la segunda más cercana al núcleo) tiene $n = 2$, y así sucesivamente. El electrón en el átomo de hidrógeno puede estar en cualquier órbita permitida, y la ecuación 6.5 nos indica la energía que tiene el electrón en cada órbita permitida.

Observe que las energías del electrón dadas por la ecuación 6.5 son negativas para todos los valores de n. Cuanto más baja sea la energía (más negativa), el átomo será más estable. La energía más baja (más negativa) corresponde a $n = 1$. Conforme n aumenta, la energía se vuelve menos negativa y, por lo tanto, aumenta. Podemos comparar la situación con una escalera de mano en la que los escalones están numerados desde la parte inferior. Cuanto más alto suba una persona (es decir, a mayor valor de n), mayor será la energía. Al estado de menor energía ($n = 1$, análogo al escalón inferior), se le conoce como **estado basal** del átomo. Cuando el electrón se encuentra en una órbita de mayor energía ($n = 2$ o mayor), se dice que el átomo se encuentra en un **estado excitado**. La ◀ **FIGURA 6.12** muestra la energía del electrón del átomo de hidrógeno para varios valores de n.

¿Qué pasa con el radio de la órbita y con la energía conforme n se hace infinitamente grande? El radio aumenta como n^2, así que cuando $n = \infty$, el electrón está completamente separado del núcleo, y la energía del electrón es cero:

$$E = (-2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})\left(\frac{1}{\infty^2}\right) = 0$$

El estado en el que se elimina el electrón del núcleo se llama el estado de referencia, o de energía cero, del átomo de hidrógeno.

En su tercer postulado, Bohr supuso que los electrones pueden "saltar" de una órbita permitida a otra absorbiendo o emitiendo fotones cuya energía radiante corresponde exactamente a la diferencia de energía entre las dos órbitas. El electrón debe absorber energía para avanzar hacia un estado de mayor energía (mayor valor de n). Por el contrario, la energía radiante se emite cuando el electrón salta a un estado de menor energía (menor valor de n).

Si el electrón salta desde un estado inicial de energía E_i a un estado final de energía E_f, el cambio en energía es

$$\Delta E = E_f - E_i = E_{\text{fotón}} = h\nu \qquad [6.6]$$

El modelo de Bohr del átomo de hidrógeno establece, por lo tanto, que solo las frecuencias de luz específicas que satisfacen la ecuación 6.6 pueden ser absorbidas o emitidas por el átomo.

Sustituyendo la expresión de la energía en la ecuación 6.5 en la ecuación 6.6 y recordando que $\nu = c/\lambda$, se tiene

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = (-2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \qquad [6.7]$$

donde n_i y n_f son los números cuánticos principales de los estados inicial y final del átomo, respectivamente. Si n_f es menor que n_i, el electrón se mueve más cerca del núcleo y ΔE es un número negativo, lo que indica que el átomo libera energía. Por ejemplo, si el electrón se mueve de $n_i = 3$ a $n_f = 1$, tenemos

$$\Delta E = (-2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right) = (-2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})\left(\frac{8}{9}\right) = -1.94 \times 10^{-18}\ \text{J}$$

Conociendo la energía del fotón emitido, podemos calcular su frecuencia o su longitud de onda. Para la longitud de onda tenemos

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J-s})(3.00 \times 10^8\ \text{m/s})}{1.94 \times 10^{-18}\ \text{J}} = 1.02 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

En este cálculo no incluimos el signo negativo de la energía, ya que la longitud de onda y la frecuencia siempre se informan como cantidades positivas. La dirección del flujo de energía se indica diciendo que se *emitió* un fotón de longitud de onda de 1.02×10^{-7} m.

Si despejamos $1/\lambda$ en la ecuación 6.7 y sustituimos $(-2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})$ por su equivalente hcR_H de la ecuación 6.5, encontramos que la ecuación 6.7 deducida de la teoría de Bohr corresponde a la ecuación de Rydberg, ecuación 6.4, la cual se obtuvo utilizando datos experimentales:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{-hcR_H}{hc}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

Por lo tanto, la existencia de líneas espectrales discretas puede atribuirse a los cambios cuantizados de los electrones entre los niveles de energía.

PIÉNSELO UN POCO

Cuando el electrón de un átomo de hidrógeno pasa de la órbita $n = 3$ a la órbita $n = 7$, ¿absorbe o emite energía?

EJERCICIO RESUELTO 6.4 **Transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno**

Con base en la figura 6.12, prediga cuál de las siguientes transiciones electrónicas produce una línea espectral con la longitud de onda más larga: $n = 2$ a $n = 1$, $n = 3$ a $n = 2$ o $n = 4$ a $n = 3$.

SOLUCIÓN

La longitud de onda se incrementa cuando la frecuencia disminuye ($\lambda = c/\nu$). Entonces, la longitud de onda más larga se asociará con la frecuencia más baja. De acuerdo con la ecuación de Planck, $E = h\nu$, la frecuencia más baja está asociada con la energía más baja. En la figura 6.12 los niveles de energía (las líneas horizontales) que están más cercanos entre sí representan el menor cambio de energía. Por lo tanto, la transición $n = 4$ a $n = 3$ produce la línea con la longitud de onda más larga (la de frecuencia más baja).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Indique si en cada una de las siguientes transiciones electrónicas se emite energía o se requiere la absorción de energía: ***a***) $n = 3$ a $n = 1$; ***b***) $n = 2$ a $n = 4$.

Respuestas: ***a***) se emite energía, ***b***) se requiere la absorción de energía

Limitaciones del modelo de Bohr

Aunque el modelo de Bohr explica el espectro de líneas del átomo de hidrógeno, no puede explicar el espectro de otros átomos, o lo hace de forma burda. Bohr también eludió el problema de por qué el electrón con carga negativa no caería en el núcleo con carga positiva con la simple suposición de que no ocurriría. Más aún, existe un problema al describir un electrón solo como una pequeña partícula que gira alrededor del núcleo. Como veremos en la sección 6.4, el electrón presenta propiedades ondulatorias, un hecho que debe considerar cualquier modelo aceptable sobre estructura electrónica. Como resultado, el modelo de Bohr solo fue un paso importante en el camino hacia el desarrollo de un modelo más completo. Lo más importante del modelo de Bohr es que introdujo dos ideas importantes que también se encuentran en el modelo actual:

1. *Los electrones solo existen en ciertos niveles discretos de energía, que están descritos por números cuánticos.*
2. *Existe una energía específica en cada transición de un electrón de un nivel a otro.*

Ahora comenzaremos a desarrollar al sucesor del modelo de Bohr, lo cual requiere que analicemos más de cerca el comportamiento de la materia.

6.4 COMPORTAMIENTO ONDULATORIO DE LA MATERIA

En los años que siguieron al desarrollo del modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno, la naturaleza dual de la energía radiante se volvió un concepto familiar. Dependiendo de las circunstancias experimentales, la radiación parece tener carácter de onda o de partícula material (fotón). Louis de Broglie (1892-1987), mientras trabajaba en su tesis doctoral en física en la Sorbona de París, amplió esta idea de una manera audaz. Si la energía radiante pudiera, en condiciones adecuadas, comportarse como si fuera un flujo de partículas (fotones), ¿podría la materia, en condiciones adecuadas, presentar las propiedades de una onda?

De Broglie sugirió que un electrón que se mueve alrededor del núcleo de un átomo se comporta como una onda y, por consiguiente, tiene una longitud de onda. Propuso que la longitud de onda característica del electrón, o de cualquier otra partícula, depende de su masa, m, y de su velocidad, v:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad [6.8]$$

(donde h es la constante de Planck). La cantidad mv de cualquier objeto se conoce como su **momento**. De Broglie utilizó el término **ondas de materia** para describir las características ondulatorias de partículas de material.

Debido a que la hipótesis de De Broglie es aplicable para toda la materia, cualquier objeto de masa m y velocidad v daría origen a una onda de materia característica. Sin embargo, la ecuación 6.8 indica que la longitud de onda asociada con un objeto de tamaño común, como una pelota de golf, es tan pequeña que resulta completamente indetectable. Esto no sucede con un electrón, ya que su masa es demasiado pequeña, como veremos en el ejercicio resuelto 6.5.

EJERCICIO RESUELTO 6.5 **Ondas de materia**

¿Cuál es la longitud de onda de un electrón que se mueve con una velocidad de 5.97×10^6 m/s? La masa del electrón es 9.11×10^{-31} kg.

SOLUCIÓN

Análisis Conocemos la masa, m, y la velocidad, v, del electrón, y debemos calcular su longitud de onda de De Broglie, λ.

Estrategia La longitud de onda de una partícula en movimiento está dada por la ecuación 6.8, por lo que λ se calcula sustituyendo las cantidades conocidas, h, m y v. Sin embargo, al hacerlo, debemos tener cuidado con las unidades.

Solución Usando el valor de la constante de Planck,

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J-s}$$

tenemos lo siguiente:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J-s})}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(5.97 \times 10^6 \text{ m/s})}\left(\frac{1 \text{ kg-m}^2/\text{s}^2}{1 \text{ J}}\right)$$

$$= 1.22 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.122 \text{ nm} = 1.22 \text{ Å}$$

Comentario Si comparamos este valor con las longitudes de onda de la radiación electromagnética que aparecen en la figura 6.4, vemos que la longitud de onda de este electrón es aproximadamente la misma que la de los rayos X.

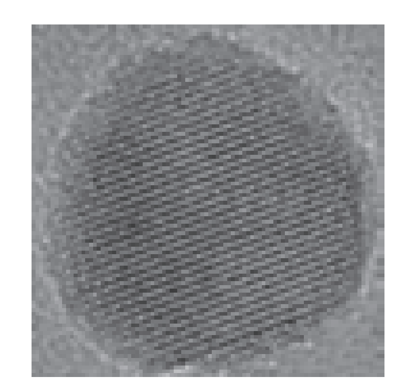
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la velocidad de un neutrón cuya longitud de onda de De Broglie es de 500 pm. La masa de un neutrón está dada en la tabla que aparece en la tercera de forros de este libro.

Respuesta: 7.92×10^2 m/s

Pocos años después de que De Broglie publicó su teoría, las propiedades ondulatorias del electrón se demostraron experimentalmente. Cuando los rayos X pasan a través de un cristal, se produce un patrón de interferencia característico de las propiedades ondulatorias de la radiación electromagnética. Este fenómeno se llama *difracción* de rayos X. Como los electrones pasan a través de un cristal, son igualmente difractados. Por lo tanto, un flujo de electrones en movimiento presenta el mismo tipo de comportamiento ondulatorio que los rayos X y otros tipos de radiación electromagnética.

La técnica de difracción de electrones se ha desarrollado ampliamente. Por ejemplo, en el microscopio electrónico se utilizan las características ondulatorias de los electrones para obtener imágenes a escala atómica. Este microscopio es una herramienta importante para estudiar fenómenos superficiales con grandes amplificaciones (▶ **FIGURA 6.13**). Los microscopios electrónicos pueden amplificar objetos 3,000,000 veces (×), más de lo que se puede hacer con la luz visible (1000×), ya que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la longitud de onda de la luz visible.



▲ **FIGURA 6.13 Los electrones como ondas.** Los puntos blancos en esta micrografía de transmisión electrónica indican la parte superior de columnas de átomos.



PIÉNSELO UN POCO

Un lanzador de béisbol lanza una bola rápida que se desplaza a 95 millas por hora. ¿Puede esa pelota de béisbol generar ondas de materia? Si es así, ¿podemos observarlas?

El principio de incertidumbre

El descubrimiento de las propiedades ondulatorias de la materia planteó nuevas e interesantes preguntas. Por ejemplo, considere una pelota que baja rodando por una rampa. Usando las ecuaciones de física clásica podemos calcular, con gran precisión, la posición de la pelota, la dirección del movimiento y la velocidad en cualquier instante. ¿Podemos hacer lo mismo con un electrón, el cual presenta propiedades de onda? Una onda se extiende en el espacio, y su posición no está exactamente definida. Entonces podríamos anticipar que es imposible determinar con precisión dónde se ubica un electrón en un momento específico.



◀ **FIGURA 6.14 Werner Heisenberg (1901–1976).** Durante su trabajo como asistente posdoctoral de Niels Bohr, Heisenberg formuló su famoso principio de incertidumbre. A los 32 años fue uno de los científicos más jóvenes en recibir el Premio Nobel.

El físico alemán Werner Heisenberg (▶ **FIGURA 6.14**) propuso que la naturaleza dual de la materia presenta una limitación fundamental sobre cómo determinar con certeza tanto

la posición como el momento lineal de cualquier objeto en un instante dado. La limitación se vuelve importante solo cuando tratamos la materia en el nivel subatómico (es decir, con masas tan pequeñas como la de un electrón). El principio de Heisenberg se conoce como el **principio de incertidumbre**. Cuando se aplica a los electrones de un átomo, este principio establece que es imposible conocer de manera simultánea y con precisión tanto el momento lineal (o cantidad de movimiento) del electrón como su posición en el espacio.

Heisenberg relacionó matemáticamente la incertidumbre en la posición (Δx) y la incertidumbre en el momento lineal $\Delta(mv)$ con una cantidad que implica a la constante de Planck:

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi} \quad [6.9]$$

Un breve cálculo ilustra las enormes implicaciones del principio de incertidumbre. El electrón tiene una masa de 9.11×10^{-31} kg, y se mueve a una velocidad promedio de 5×10^6 m/s en un átomo de hidrógeno. Supongamos que conocemos la velocidad con una incertidumbre del 1% [es decir, una incertidumbre de $(0.01)(5 \times 10^6 \text{ m/s}) = 5 \times 10^4$ m/s], y que esta es la única fuente importante de incertidumbre en el momento lineal, por lo que $\Delta(mv) = m\,\Delta v$. Entonces podemos utilizar la ecuación 6.9 para calcular la incertidumbre en la posición del electrón:

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi m \Delta v} = \left(\frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J-s}}{4\pi(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(5 \times 10^4 \text{ m/s})}\right) = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Debido a que el diámetro de un átomo de hidrógeno es de aproximadamente 1×10^{-10} m, la incertidumbre en la posición del electrón en el átomo tiene una magnitud mayor que el tamaño del átomo. Por lo tanto, en realidad no tenemos idea de dónde se encuentra el electrón en el átomo. Por otro lado, si repitiéramos el cálculo con un objeto de masa común, como una pelota de tenis, la incertidumbre sería tan pequeña que resultaría inconsecuente. En ese caso, m es grande y Δx está fuera del alcance de medición, por lo que no tendría consecuencias prácticas.

La hipótesis de De Broglie y el principio de incertidumbre de Heisenberg forman la base de una nueva y amplia teoría sobre la estructura atómica. En este enfoque, se abandona cualquier intento por definir con precisión y de manera instantánea la ubicación y el momento lineal del electrón. Se reconoce la naturaleza ondulatoria del electrón, y su comportamiento es descrito en términos de ondas. El resultado es un modelo que describe con precisión tanto la energía del electrón como su ubicación en términos de probabilidad.

UNA MIRADA DE CERCA

MEDICIÓN Y EL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE

Siempre que se realiza cualquier medición, existe cierta incertidumbre. Nuestra experiencia con objetos de dimensiones comunes, como pelotas, trenes o equipo de laboratorio, nos indica que al utilizar instrumentos más precisos, podemos disminuir la incertidumbre de una medición. De hecho, cabría esperar que la incertidumbre en una medición pudiera hacerse indefinidamente pequeña. Sin embargo, el principio de incertidumbre establece que existe un límite real en la exactitud de las mediciones. Este límite no es una restricción sobre la buena fabricación de instrumentos, sino que es inherente a la naturaleza. Este límite no tiene consecuencias prácticas cuando se trata con objetos de tamaño común, pero sus implicaciones son enormes cuando se trata con partículas subatómicas, como los electrones.

Para medir un objeto, debemos perturbarlo, al menos un poco, con nuestro dispositivo de medición. Imagine que utiliza una linterna para localizar una pelota grande de hule en un cuarto oscuro. Usted ve la pelota cuando la luz de la linterna incide en la pelota y se refleja en sus ojos. Cuando un haz de fotones incide sobre un objeto de este tamaño, casi no altera su posición o momento lineal. Sin embargo, imagine que desea localizar un electrón de forma similar haciendo incidir la luz difractada sobre algún detector. Los objetos pueden ser localizados con una exactitud no mayor que la longitud de onda de la radiación utilizada. Por lo tanto, si queremos una medición exacta de la posición de un electrón, debemos utilizar una longitud de onda corta. Esto significa que deben emplearse fotones de alta energía. Cuanta más energía tienen los fotones, mayor es el momento lineal que transfieren al electrón cuando inciden sobre él, lo cual modifica el movimiento del electrón de manera impredecible. El intento de medir exactamente la posición del electrón introduce una incertidumbre considerable en su momento lineal; el acto de medir la posición del electrón en un instante provoca que nuestro conocimiento sobre su posición futura sea inexacto.

Supongamos, entonces, que utilizamos fotones con mayor longitud de onda. Debido a que estos fotones tienen menos energía, el momento lineal del electrón no cambiará de manera considerable durante la medición, pero tendremos menos posibilidades de conocer su posición exacta. Esta es la esencia del principio de incertidumbre: *existe incertidumbre en el conocimiento simultáneo de la posición y el momento lineal del electrón que no puede reducirse más allá de un cierto nivel mínimo*. Cuanto mayor sea la exactitud con que se conoce uno de ellos, menor será la exactitud con que se conozca el otro. Aunque nunca podemos conocer la posición exacta y el momento lineal del electrón, podemos hablar de la probabilidad de que se encuentre en ciertas posiciones del espacio. En la sección 6.5 presentaremos un modelo del átomo que indica la probabilidad de encontrar electrones con energías específicas en ciertas posiciones de los átomos.

EJERCICIOS RELACIONADOS 6.47 y 6.48

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la razón principal por la que debe considerarse el principio de incertidumbre cuando se habla de electrones y de otras partículas subatómicas, pero no cuando analizamos nuestro mundo macroscópico?

6.5 MECÁNICA CUÁNTICA Y ORBITALES ATÓMICOS

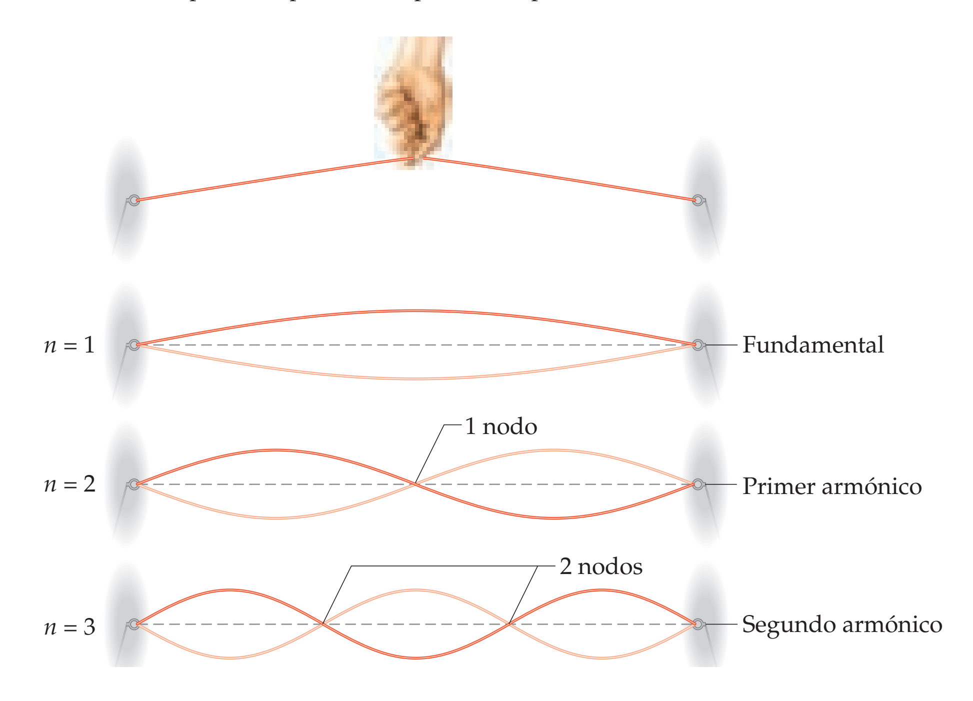
En 1926, el físico austriaco Erwin Schrödinger (1887-1961) propuso una ecuación, ahora conocida como ecuación de onda de Schrödinger, la cual incorpora tanto el comportamiento ondulatorio como el de partícula del electrón. Su trabajo representó un nuevo enfoque para tratar con las partículas subatómicas, conocido como *mecánica cuántica* o *mecánica ondulatoria*. La aplicación de la ecuación de Schrödinger requiere cálculos avanzados, por lo que no nos ocuparemos de los detalles. Sin embargo, consideraremos de manera cualitativa los resultados obtenidos por Schrödinger, ya que nos ofrecen una forma nueva y poderosa de visualizar la estructura electrónica. Comencemos analizando la estructura electrónica del átomo más sencillo, el hidrógeno.

Schrödinger trató al electrón en un átomo de hidrógeno como una onda que surge al pulsar la cuerda de la guitarra (▼ **FIGURA 6.15**). Debido a que estas ondas no viajan en el espacio, se conocen como *ondas estacionarias*. Así como la cuerda de guitarra que se pulsa produce una onda estacionaria con una frecuencia fundamental y sobretonos (armónicos) más altos, el electrón exhibe una onda estacionaria de menor energía y otras con mayor energía. Además, así como los armónicos de la cuerda de la guitarra tienen *nodos* (los puntos donde la amplitud de la onda es igual a cero), lo mismo sucede con las ondas características del electrón.

Resolver la ecuación de Schrödinger da lugar a una serie de funciones matemáticas llamadas **funciones de onda**, las cuales describen al electrón en un átomo. Estas funciones de onda por lo general se representan con el símbolo ψ (la letra griega minúscula *psi*). Aunque la función de onda por sí misma no tiene un significado físico directo, el cuadrado de la función de onda, ψ^2, brinda información acerca de la posición de un electrón cuando este se encuentra en un estado de energía permitido.

Para el átomo de hidrógeno, las energías permitidas son las mismas que predice el modelo de Bohr. Sin embargo, el modelo de Bohr supone que el electrón se encuentra en una órbita circular de cierto radio específico alrededor del núcleo. En el modelo de la mecánica cuántica, la posición del electrón no puede describirse de manera tan simple.

De acuerdo con el principio de incertidumbre, si sabemos con gran precisión el momento lineal del electrón, nuestro conocimiento simultáneo de su posición es muy incierto. Por lo tanto, no podemos pretender especificar la posición exacta de un electrón individual

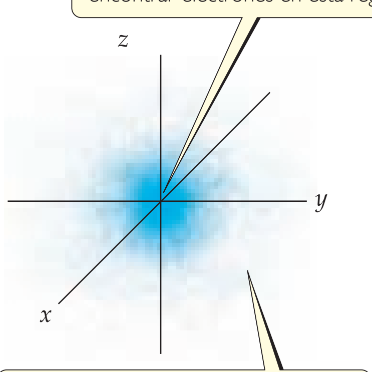


◀ **FIGURA 6.15 Ondas estacionarias en una cuerda vibrante.**



IMAGINE

En esta figura, ¿dónde está la región de mayor densidad electrónica?



▲ **FIGURA 6.16 Distribución de la densidad electrónica.** Esta imagen representa la probabilidad, ψ^2, de encontrar al electrón en un átomo de hidrógeno en su estado basal. El origen del sistema de coordenadas está en el núcleo.

alrededor del núcleo. En cambio, debemos conformarnos con cierto conocimiento estadístico. Así, debemos hablar de la *probabilidad* de que el electrón se encuentre en cierta región del espacio en un instante dado. Como resultado, el cuadrado de la función de onda, ψ^2, en un punto dado del espacio representa la probabilidad de que el electrón se encuentre en dicha posición. Por esta razón, ψ^2 se conoce como la **densidad de probabilidad** o la **densidad electrónica**.

En la ◄ **FIGURA 6.16** se ilustra una forma de representar la probabilidad de encontrar al electrón en varias regiones de un átomo; la densidad de los puntos representa la probabilidad de encontrar al electrón. Las regiones con una gran densidad de puntos corresponden a valores relativamente grandes de ψ^2 y, por lo tanto, son regiones donde existe una gran probabilidad de encontrar al electrón. Con base en esta representación, con frecuencia se describen los átomos como consistentes de un núcleo rodeado por una nube de electrones.

Orbitales y números cuánticos

La solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno produce un conjunto de funciones de onda denominadas **orbitales**. Cada orbital tiene una energía y forma características. Por ejemplo, el orbital con menor energía del átomo de hidrógeno tiene forma esférica como se ilustra en la figura 6.16 y una energía de -2.18×10^{-18} J. Observe que un *orbital* (modelo de la mecánica cuántica que describe los electrones en términos de probabilidades, visualizado como "nube electrónica") no es lo mismo que una *órbita* (modelo de Bohr, que visualiza el electrón moviéndose en una órbita física, como un planeta alrededor de una estrella). El modelo de la mecánica cuántica no se refiere a órbitas, debido a que el movimiento del electrón en un átomo no puede determinarse con precisión (principio de incertidumbre de Heisenberg).

El modelo de Bohr introdujo un solo número cuántico, n, para describir una órbita. El modelo de la mecánica cuántica utiliza tres números cuánticos, n, l y m_l, los cuales resultan naturalmente de las matemáticas utilizadas, para describir un orbital.

1. El *número cuántico principal*, n, puede tener valores enteros positivos de 1, 2, 3, etcétera. Cuando n aumenta, el orbital se hace más grande, y el electrón pasa más tiempo lejos del núcleo. Un aumento en n también significa que el electrón tiene mayor energía y, por lo tanto, está unido menos firmemente al núcleo. Para el átomo de hidrógeno, $E_n = -(2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})\ (1/n^2)$, como en el modelo de Bohr.
2. El segundo número cuántico, el *número cuántico del momento angular*, l, puede tener valores enteros desde 0 hasta $(n - 1)$ para cada valor de n. Este número cuántico define la forma del orbital. El valor de l para un orbital particular por lo general se designa con las letras s, p, d y f,* las cuales corresponden a los valores de l de 0, 1, 2 y 3:

Valor de l	0	1	2	3
Letra utilizada	s	p	d	f

3. El *número cuántico magnético*, m_l, puede tener valores enteros entre $-l$ y l, incluido el cero. Este número cuántico describe la orientación del orbital en el espacio, como veremos en la sección 6.6.

Observe que debido a que el valor de n puede ser cualquier entero positivo, es posible un número infinito de orbitales para el átomo de hidrógeno. Sin embargo, en algún instante, el electrón de un átomo de hidrógeno se describe mediante solo uno de estos orbitales; decimos que el electrón *ocupa* un cierto orbital. Los orbitales restantes están *desocupados* en ese estado específico del átomo de hidrógeno.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la diferencia entre una *órbita* en el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno y un *orbital* en el modelo mecánico cuántico?

El conjunto de orbitales con el mismo valor de n se llama **capa electrónica**. Se dice que todos los orbitales que tienen $n = 3$, por ejemplo, están en la tercera capa. El conjunto de

*Las letras provienen de las palabras *sharp*, *principal*, *diffuse* y *fundamental* (esto es, *agudo*, *principal*, *difuso* y *fundamental*), que se utilizaban para describir ciertas características del espectro antes de que se desarrollara la mecánica cuántica.

TABLA 6.2 • Relación entre los valores de n, l y m_l, hasta $n = 4$

n	Valores posibles de l	Designación de subcapa	Valores posibles de m_l	Número de orbitales en la subcapa	Número total de orbitales en la capa
1	0	1*s*	0	1	1
2	0	2*s*	0	1	
	1	2*p*	1, 0, −1	3	4
3	0	3*s*	0	1	
	1	3*p*	1, 0, −1	3	
	2	3*d*	2, 1, 0, −1, −2	5	9
4	0	4*s*	0	1	
	1	4*p*	1, 0, −1	3	
	2	4*d*	2, 1, 0, −1, −2	5	
	3	4*f*	3, 2, 1, 0, −1, −2, −3	7	16

orbitales que tienen los mismos valores de n y l se conoce como **subcapa**. Cada subcapa se designa con un número (el valor de n) y una letra (*s*, *p*, *d* o *f*, que corresponde al valor de l). Por ejemplo, los orbitales que tienen $n = 3$ y $l = 2$ se conocen como orbitales 3*d*, y se encuentran en la subcapa 3*d*.

La ▲ **TABLA 6.2** resume los valores posibles de los números cuánticos l y m_l, para valores de n hasta $n = 4$. Las restricciones de estos posibles valores de los números cuánticos dan origen a las siguientes observaciones importantes:

1. La capa con el número cuántico principal n consta exactamente de n subcapas. Cada subcapa corresponde a un distinto valor permitido de l, desde 0 hasta $(n - 1)$. Por lo tanto, la primera capa ($n = 1$) consiste en solo una subcapa, la 1*s* ($l = 0$); la segunda capa ($n = 2$) consiste en dos subcapas, la 2*s* ($l = 0$) y la 2*p* ($l = 1$); la tercera capa consiste en tres subcapas, 3*s*, 3*p* y 3*d*, y así sucesivamente.
2. Cada subcapa consiste en un número específico de orbitales. Cada orbital corresponde a un valor permitido de m_l diferente. Para un valor dado de l, existen $(2l + 1)$ valores permitidos de m_l, que van de $-l$ a $+l$. Por lo tanto, cada subcapa *s* ($l = 0$) consiste en un orbital, cada subcapa *p* ($l = 1$) consiste en tres orbitales, cada subcapa *d* ($l = 2$) consiste en cinco orbitales, y así sucesivamente.
3. El número total de orbitales en una capa es n^2, donde n es el número cuántico principal de la capa. El número resultante de orbitales para las capas (1, 4, 9, 16) está relacionado con un patrón que se aprecia en la tabla periódica: vemos que el número de elementos en las filas de la tabla periódica (2, 8, 18 y 32) es igual al doble de estos números. En la sección 6.9 explicaremos con más detalle esta relación.

La ► **FIGURA 6.17** muestra las energías relativas de los orbitales del átomo de hidrógeno hasta $n = 3$. Cada cuadro representa un orbital, y orbitales en la misma subcapa, tal como los tres orbitales, 2*p*, se agrupan. Cuando el electrón ocupa el orbital de menor energía (1*s*), se dice que el átomo de hidrógeno se encuentra en su *estado basal*. Cuando el electrón ocupa cualquier otro orbital, el átomo se encuentra en un *estado excitado*. (El electrón puede excitarse a un orbital de mayor energía mediante la absorción de un fotón con la energía adecuada). A temperaturas ordinarias, prácticamente todos los átomos de hidrógeno se encuentran en el estado basal.



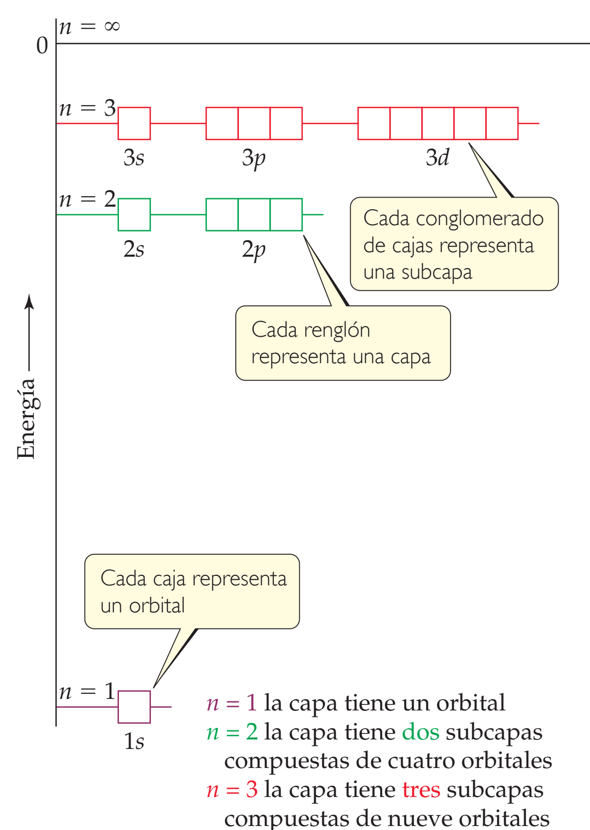
PIÉNSELO UN POCO

En la figura 6.17, se observa que la diferencia de energía entre los niveles $n = 1$ y $n = 2$ es mucho mayor que la diferencia de energía entre los niveles $n = 2$ y $n = 3$. ¿De qué manera la ecuación 6.5 explica esta tendencia?



IMAGINE

Si se mostrara la cuarta capa (el nivel de energía $n = 4$), ¿cuántas subcapas contendría? ¿Cómo se designarían?



▲ **FIGURA 6.17 Niveles de energía en el átomo de hidrógeno.**

EJERCICIO RESUELTO 6.6 **Subcapas del átomo de hidrógeno**

a) Sin consultar la tabla 6.2, prediga el número de subcapas de la cuarta capa, es decir, para $n = 4$. ***b***) Especifique la designación para cada una de estas subcapas. ***c***) ¿Cuántos orbitales hay en cada una de estas subcapas?

Análisis y Estrategia Conocemos el valor del número cuántico principal, n. Debemos determinar los valores permitidos de l y m_l para este valor dado de n y después contar el número de orbitales en cada subcapa.

SOLUCIÓN

Existen cuatro subcapas en la cuarta capa, las cuales corresponden a los cuatro posibles valores de l (0, 1, 2 y 3).

Estas subcapas se designan como 4*s*, 4*p*, 4*d* y 4*f*. El número dado en la designación de una subcapa es el número cuántico principal, n; la letra designa el valor del número cuántico del momento angular l: para $l = 0$, *s*; para $l = 1$, *p*; para $l = 2$, *d*; para $l = 3$, *f*.

Solamente existe un orbital 4*s* (cuando $l = 0$, solo hay un valor posible de m_l: 0). Hay tres orbitales 4*p* (cuando $l = 1$, hay tres valores posibles de m_l: 1, 0 y −1). Hay cinco orbitales 4*d* (cuando $l = 2$, hay cinco valores posibles de m_l: 2, 1, 0, −1 y −2). Hay siete orbitales 4*f* (cuando $l = 3$, hay siete valores posibles de m_l: 3, 2, 1, 0, −1, −2 y −3).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) ¿Cuál es la designación para la subcapa con $n = 5$ y $l = 1$? ***b***) ¿Cuántos orbitales hay en esta subcapa? ***c***) Indique los valores de m_l para cada uno de estos orbitales.

Respuestas: ***a***) 5*p*; ***b***) 3; ***c***) 1, 0, −1

6.6 REPRESENTACIONES DE ORBITALES

Hasta ahora hemos hecho énfasis en las energías de los orbitales, pero la función de onda también brinda información sobre la ubicación probable de un electrón en el espacio. Examinemos las formas en que podemos representar los orbitales debido a que sus formas nos ayudan a visualizar cómo se distribuye la densidad electrónica alrededor del núcleo.

Los orbitales *s*

Ya hemos visto una representación del orbital de menor energía del átomo de hidrógeno, 1*s* (figura 6.16). Lo primero que observamos sobre la densidad electrónica del orbital 1*s* es que es *simétricamente esférico*; en otras palabras, la densidad electrónica a una distancia dada del núcleo es la misma independientemente de la dirección en que nos alejemos del núcleo. Todos los demás orbitales *s* (2*s*, 3*s*, 4*s*, y así sucesivamente) también son simétricamente esféricos y centrados en el núcleo.

Recuerde que el número cuántico l para los orbitales *s* es 0; por lo tanto, el número cuántico m_l debe ser 0. Así, para cada valor de n, solo existe un orbital *s*.

Entonces, ¿cómo difieren los orbitales *s* conforme cambia el valor de n? Una manera de enfrentar esta pregunta es utilizando a la **función de probabilidad radial**, también conocida como *densidad de probabilidad radial*, que se define como la probabilidad de encontrar al electrón a una distancia específica del núcleo.

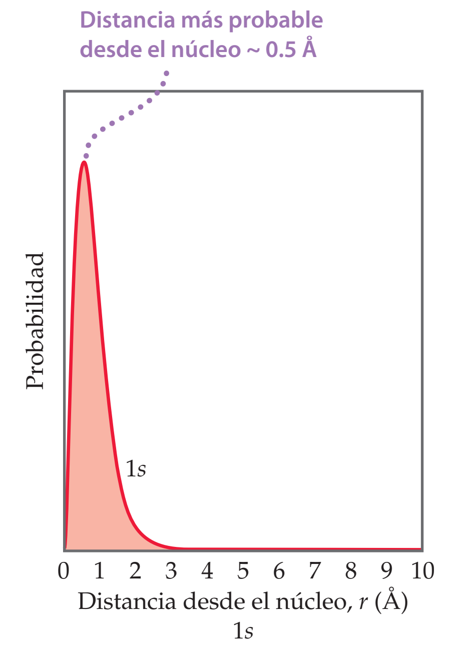
En la ▶ **FIGURA 6.18** se muestra la densidad de probabilidad radial para los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s* del átomo de hidrógeno como una función de r, la distancia desde el núcleo. Es muy importante centrar la atención en tres características de estas gráficas: el número de picos, el número de puntos en los que la función de probabilidad tiende a cero (llamados **nodos**), y lo disperso de la distribución, lo que da una idea del tamaño del orbital.

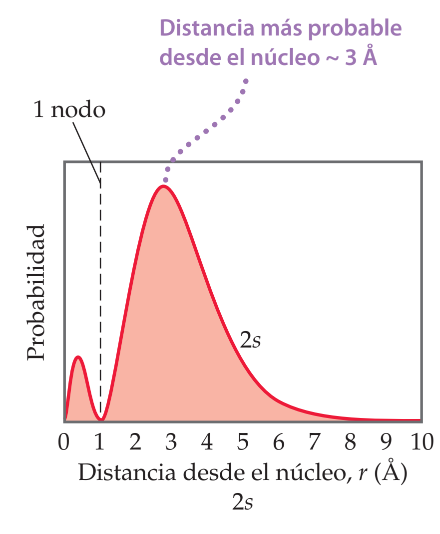
Para el orbital 1*s*, vemos que la probabilidad aumenta rápidamente conforme nos alejamos del núcleo, y es máxima a una distancia de 0.5 Å. Por lo tanto, cuando el electrón ocupa el orbital 1*s*, es *más probable* que se encuentre a esta distancia del núcleo.* También observe que en el orbital 1*s*, la probabilidad de encontrar al electrón a una distancia mayor que 3 Å desde el núcleo es prácticamente cero.

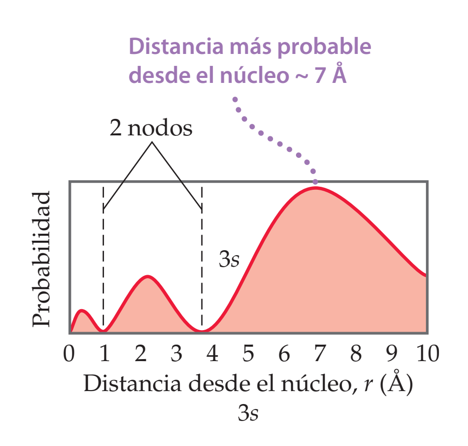
*En el modelo de la mecánica cuántica, la distancia más probable a la que se encuentra un electrón en el orbital 1*s* es en realidad de 0.529 Å, que es idéntica al radio de la órbita predicha por Bohr para $n = 1$. La distancia 0.529 Å con frecuencia se conoce como radio de Bohr.

IMAGINE

¿Cuántos máximos esperaría encontrar en la función de probabilidad radial del orbital 4*s* del átomo de hidrógeno? ¿Cuántos nodos se tendrían en esta función?





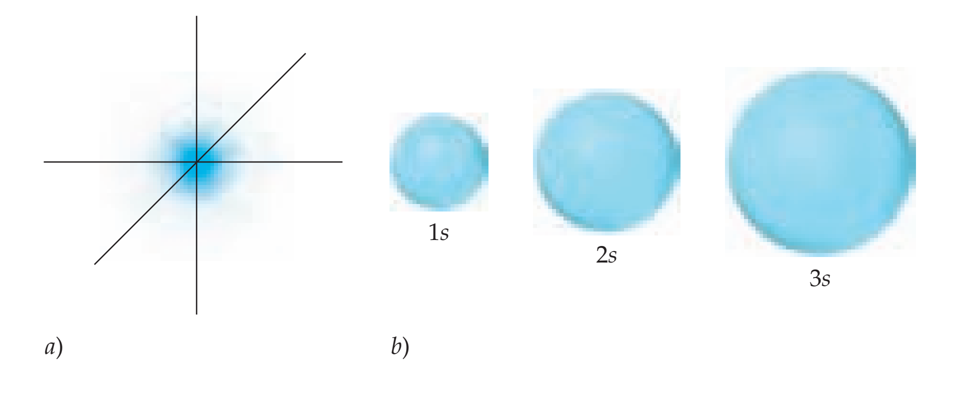


▲ **FIGURA 6.18 Distribuciones de probabilidad radial para los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s* del hidrógeno.** Las gráficas de la función de probabilidad radial indican la probabilidad de encontrar al electrón en función de la distancia desde el núcleo. Conforme *n* aumenta, la distancia más probable a la que encontraremos al electrón (el pico más alto) se incrementa en relación con el núcleo.

Al comparar las funciones de distribución de probabilidad radial para los orbitales 1*s*, 2*s*, 3*s* podemos encontrar tres resultados importantes:

1. *El número de picos aumenta con el incremento de* n; *el pico más externo es más grande que los interiores.*
2. *El número de nodos aumenta al incrementarse* n.
3. *La densidad electrónica se extiende más conforme* n *aumenta.*

Un método de representación de la *forma* del orbital que se utiliza ampliamente consiste en dibujar una superficie límite que encierra una parte sustancial, por ejemplo, 90%, de la densidad electrónica para el orbital. Este tipo de dibujo se denomina una *representación de contorno*, y las representaciones de contorno para los orbitales *s* son esferas (▼ **FIGURA 6.19**). Todos los orbitales tienen la misma forma, pero difieren en tamaño, ya que son más grandes a medida que aumenta *n*, lo que refleja el hecho de que la densidad electrónica se vuelve más dispersa conforme *n* aumenta. Aunque los detalles de cómo varía la densidad



◀ **FIGURA 6.19 Comparación de los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*.** *a*) Distribución de la densidad electrónica de un orbital 1*s*. *b*) Representación de contorno de los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*. Cada esfera está centrada en el núcleo del átomo y hay un 90% de probabilidad de encontrar al electrón en el volumen que encierra.

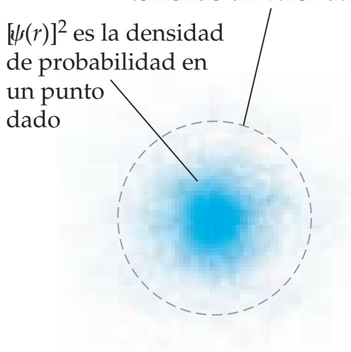
UNA MIRADA DE CERCA

DENSIDAD DE PROBABILIDAD Y FUNCIONES DE PROBABILIDAD RADIAL

De acuerdo con la mecánica cuántica, debemos describir la posición de un electrón en el átomo de hidrógeno en términos de probabilidades. La información acerca de la probabilidad se encuentra en las funciones de onda, ψ, que se obtiene de la ecuación de Schrödinger. El cuadrado de la función de onda, ψ^2, conocida como densidad de probabilidad o densidad electrónica, como se señaló anteriormente, nos indica la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier *punto* del espacio. Como los orbitales *s* son simétricamente esféricos, el valor de ψ para un electrón *s* solo depende de la distancia desde el núcleo, *r*. Por lo tanto, la densidad de probabilidad se puede expresar como $[\psi(r)]^2$, donde $\psi(r)$ es el valor de ψ en *r*. Esta función $[\psi(r)]^2$ nos indica la densidad de probabilidad para cualquier punto situado a una distancia *r* del núcleo.

La función de probabilidad radial, que hemos utilizado en la figura 6.18, difiere de la densidad de probabilidad. La función de probabilidad radial es igual a la probabilidad *total* de encontrar al electrón en *todos los puntos* a una distancia *r* del núcleo. En otras palabras, para calcular esta función necesitamos "sumar" las densidades de probabilidad $[\psi(r)]^2$ en todos los puntos a una distancia *r* del núcleo. La ▶ **FIGURA 6.20** compara la densidad de probabilidad en un punto ($[\psi(r)]^2$) con la función de probabilidad radial.

Vamos a examinar la diferencia entre la densidad de la probabilidad y la función de probabilidad radial con más detalle. La ▶ **FIGURA 6.21** muestra las gráficas de $[\psi(r)]^2$ como función de *r* para los



▲ **FIGURA 6.20 Comparación de la densidad de probabilidad $[\psi(r)]^2$ y la función de probabilidad radial $4\pi r^2[\psi(r)]^2$.**

electrónica dentro de una representación de contorno determinada se pierden en estas ilustraciones, esta no representa una importante desventaja. Para análisis cualitativos, las características más importantes de los orbitales son la forma y el tamaño relativo, que se muestran adecuadamente utilizando las representaciones de contorno.

Los orbitales *p*

La distribución de la densidad electrónica para un orbital 2*p* se ilustra en la ▶ **FIGURA 6.22***a*). La densidad electrónica no está distribuida en forma esférica como en un orbital *s*. En vez de ello, la densidad está concentrada en dos regiones a ambos lados del núcleo, separadas por un nodo en el núcleo. Decimos que este orbital con forma de mancuerna tiene dos *lóbulos*. Recuerde que no estamos diciendo cómo se mueve el electrón dentro del orbital. La figura 6.22*a*) representa solo la distribución *promedio* de la densidad electrónica en un orbital 2*p*.

Comenzando con la capa $n = 2$, cada capa tiene tres orbitales *p*. Recuerde que el número cuántico *l* para los orbitales *p* es 1. Por lo tanto, el número cuántico magnético m_l puede tener tres posibles valores: -1, 0 y $+1$. Entonces, hay tres orbitales 2*p*, tres orbitales 3*p*, y así sucesivamente, que corresponden a tres valores posibles de m_l. Cada conjunto de orbitales *p* tiene forma de mancuerna, como se observa en la figura 6.22*a*) para el caso de los orbitales 2*p*. Para cada valor de *n*, los tres orbitales *p* tienen el mismo tamaño y forma, pero difieren entre sí en su orientación en el espacio. En general, representamos los orbitales *p* dibujando la forma y orientación de sus funciones de onda, como se observa en la figura 6.22*b*). Es conveniente designarlos como orbitales p_x, p_y y p_z. La letra subíndice indica el eje cartesiano sobre el que están orientados los orbitales.* Al igual que los orbitales *s*, los orbitales *p* incrementan su tamaño conforme nos movemos de 2*p* a 3*p* a 4*p*, y así sucesivamente.

*No podemos establecer una simple correspondencia entre los subíndices (*x*, *y* y *z*) y los valores permitidos m_l (1, 0 y -1). Explicar por qué esto es así es algo que se encuentra más allá del alcance de un texto introductorio.

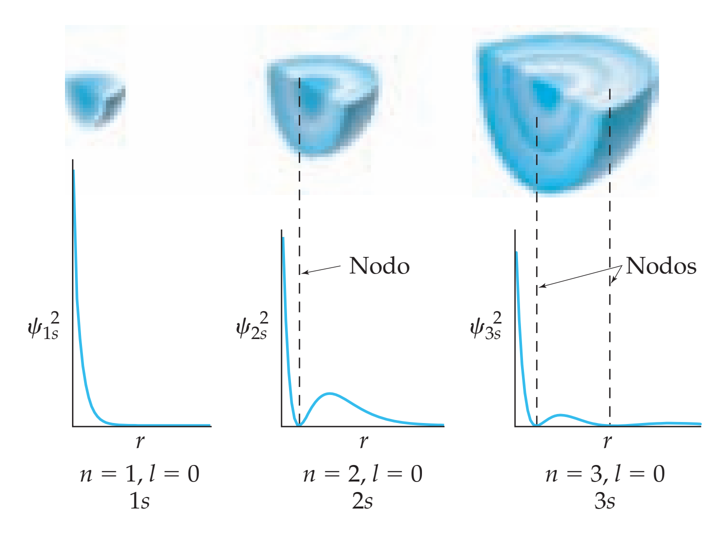
orbitales 1*s*, 2*s*, 3*s* del átomo de hidrógeno. Se dará cuenta de que estas gráficas tienen un aspecto claramente diferente de las funciones de probabilidad radial que se ilustran en la figura 6.18.

Como se observa en la figura 6.20, el conjunto de puntos a una distancia *r* del núcleo es la superficie de una esfera de radio *r*. La densidad de probabilidad en cualquier punto de esa superficie esférica es $[\psi(r)]^2$. Para sumar todas las densidades de probabilidad individuales es necesario utilizar cálculo, algo que está más allá del alcance de este libro. Sin embargo, el resultado de estos cálculos nos dice que la función de probabilidad radial es la densidad de probabilidad, $[\psi(r)]^2$, multiplicada por el área de la superficie de la esfera, $4\pi r^2$:

$$\text{Función de probabilidad radial} = 4\pi r^2[\psi(r)]^2$$

Por lo tanto, las gráficas de función de probabilidad radial en la figura 6.18 son iguales a las gráficas de $[\psi(r)]^2$ en la figura 6.21 multiplicadas por $4\pi r^2$. El hecho de que $4\pi r^2$ se incremente rápidamente conforme nos alejamos del núcleo hace que los dos conjuntos de gráficas se vean muy diferentes. Por ejemplo, la gráfica de $[\psi(r)]^2$ para el orbital 3*s* en la figura 6.21 muestra que la función generalmente disminuye conforme nos alejamos del núcleo. Pero cuando la multiplicamos por $4\pi r^2$, vemos picos que aumentan conforme nos alejamos del núcleo (figura 6.18).

Las funciones de probabilidad radial de la figura 6.18 nos brindan la información más útil, ya que nos indican la probabilidad de encontrar al electrón en *todos* los puntos a una distancia *r* del núcleo, y no solo en un punto en particular.

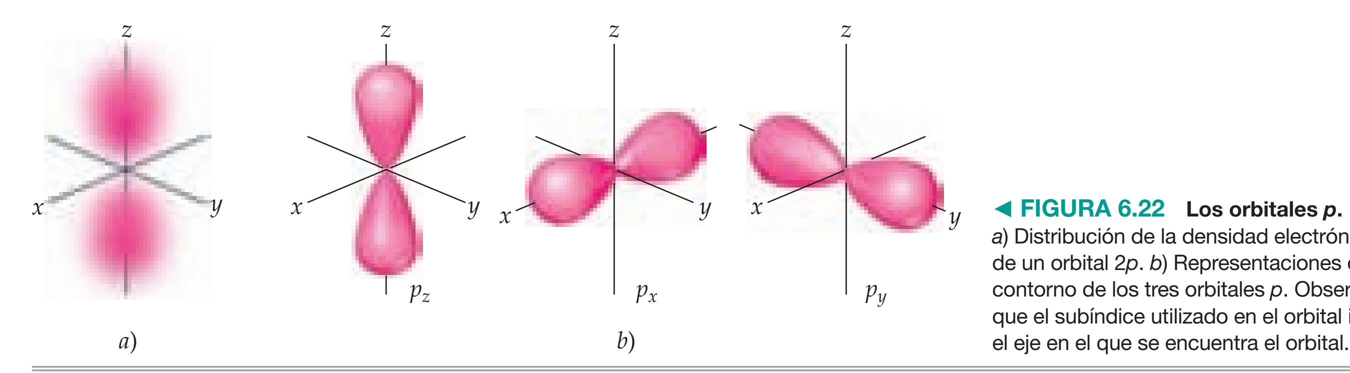


▲ **FIGURA 6.21 Densidad de probabilidad $[\psi(r)]^2$ en los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s* del hidrógeno.**

EJERCICIOS RELACIONADOS: 6.50, 6.59, 6.60 y 6.91

IMAGINE

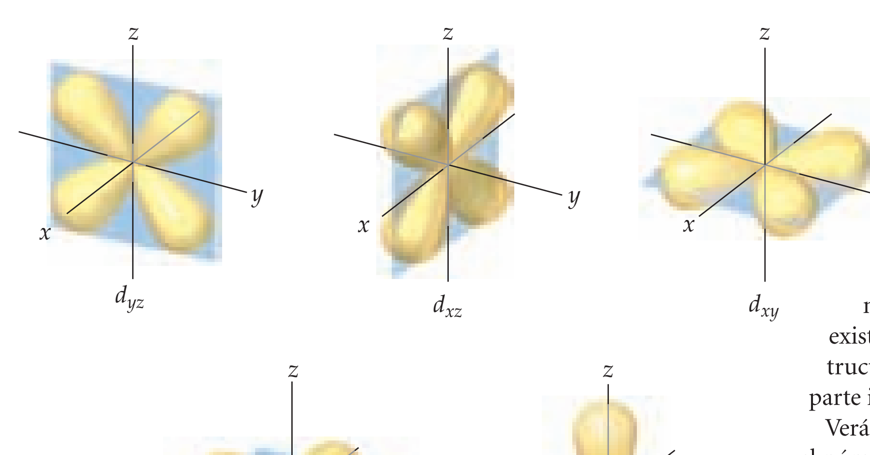
a) Observe a la izquierda que el color es rosa oscuro en el interior de cada lóbulo, pero se desvanece a rosa pálido en los bordes. ¿Qué representa este cambio de tonalidad? b) ¿Cómo se designan los orbitales 2*p* alineados a lo largo del eje *x*?



◄ **FIGURA 6.22 Los orbitales *p*.** a) Distribución de la densidad electrónica de un orbital 2*p*. b) Representaciones de contorno de los tres orbitales *p*. Observe que el subíndice utilizado en el orbital indica el eje en el que se encuentra el orbital.

Los orbitales *d* y *f*

Cuando *n* tiene un valor de 3 o mayor, nos encontramos con los orbitales *d* (para los cuales $l = 2$). Existen cinco orbitales 3*d*, cinco orbitales 4*d*, y así sucesivamente, porque en cada capa hay cinco posibles valores para el número cuántico m_l: $-2, -1, 0, 1$ y 2. Los distintos orbitales *d* de una capa dada tienen diferentes formas y orientaciones en el espacio, como muestra la ► **FIGURA 6.23**. Cuatro de las representaciones de contorno correspondientes al orbital *d* tienen una forma de "trébol de cuatro hojas", y cada una se encuentra principalmente en un plano. Los d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} se encuentran en los planos *xy*, *xz* y *yz*, respectivamente, con los lóbulos orientados *entre* los ejes. Los lóbulos del orbital $d_{x^2-y^2}$ también se encuentran en el plano *xy*, pero los lóbulos se encuentran *a lo largo* de los ejes *x* y *y*. El orbital se ve muy diferente en comparación con los otros cuatro: tiene dos lóbulos a lo largo del eje *z* y una "rosquilla" en el plano *xy*. Aunque el orbital se ve muy diferente de los otros orbitales *d*, tiene la misma energía que los



▲ **FIGURA 6.23 Representaciones de contorno de los cinco orbitales *d*.**

otros cuatro orbitales *d*. Las representaciones de la figura 6.23 se utilizan comúnmente para todos los orbitales *d*, independientemente del número cuán- tico principal.

Cuando *n* es 4 o mayor, hay siete orbitales *f* equivalentes (para los que $l = 3$). Las formas de los orbitales *f* son incluso más complicadas que las correspondientes a los orbitales *d*, y no se presentan aquí. Sin embargo, como veremos en la siguiente sección, debe estar consciente de la existencia de los orbitales *f* cuando consideremos la estructura electrónica de los átomos que se encuentran en la parte inferior de la tabla periódica.

Verá en muchos casos más adelante en el texto que conocer el número y las formas de los orbitales atómicos le ayudará a comprender la química a nivel molecular. Por consiguiente, entenderá por qué es útil memorizar las formas de los orbitales *s*, *p* y *d* que aparecen en las figuras 6.19, 6.22 y 6.23.

6.7 ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

Uno de nuestros objetivos en este capítulo ha sido determinar las estructuras electrónicas de los átomos. Hasta el momento, hemos visto que la mecánica cuántica da origen a una descripción muy elegante del átomo de hidrógeno. Sin embargo, este átomo solo tiene un electrón. ¿Cómo debe cambiar nuestra descripción de la estructura electrónica de los átomos cuando consideramos átomos con dos o más electrones (átomos *polielectrónicos*)? Para describir estos átomos, debemos considerar la naturaleza de los orbitales y sus energías relativas, así como la forma en que los electrones ocupan los orbitales disponibles.

Orbitales y sus energías

Podemos describir la estructura electrónica de átomos polielectrónicos en términos de orbitales como los del átomo de hidrógeno. Por lo tanto, podemos seguir designando los orbitales como 1*s*, $2p_x$, y así sucesivamente. Además, estos orbitales tienen las mismas formas generales que las correspondientes a los orbitales del hidrógeno.

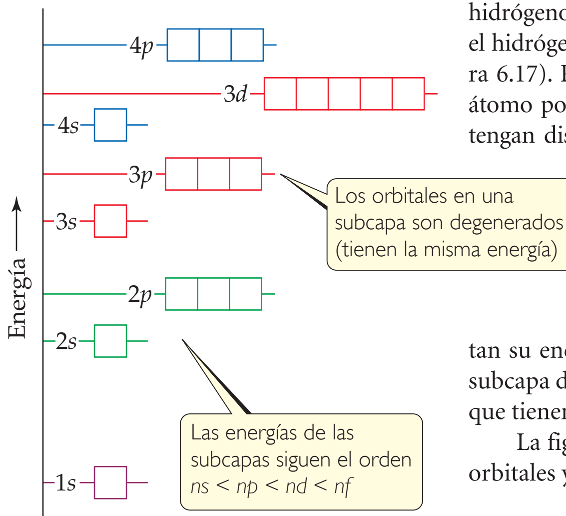
Aunque las formas de los orbitales para átomos polielectrónicos son las mismas que las del hidrógeno, la presencia de más de un electrón modifica mucho las energías de los orbitales. En el hidrógeno, la energía de un orbital solo depende de su número cuántico principal, *n* (figura 6.17). Por ejemplo, las subcapas 3*s*, 3*p* y 3*d* tienen la misma energía. Sin embargo, en un átomo polielectrónico las repulsiones entre electrones ocasionan que las diferentes subcapas tengan distintas energías, como se aprecia en la ◀ **FIGURA 6.24**. Para explicar este hecho, debemos considerar las fuerzas que actúan entre los electrones y cómo es que estas fuerzas se ven afectadas de acuerdo con las formas de los orbitales. Sin embargo, dejaremos este análisis para el capítulo 7.

La idea importante es la siguiente: *en un átomo polielectrónico, para un valor dado de n, la energía de un orbital aumenta cuando se incrementa el valor de l*. Por ejemplo, observe en la figura 6.24 que los orbitales $n = 3$ incrementan su energía en el orden $3s < 3p < 3d$. Observe también que todos los orbitales de una subcapa dada (como los cinco orbitales 3*d*) tienen la misma energía. Se dice que los orbitales que tienen la misma energía están **degenerados**.

La figura 6.24 es un diagrama *cualitativo* de nivel de energía; las energías exactas de los orbitales y sus espaciamientos varían de un átomo a otro.

IMAGINE

No todos los orbitales en la capa *n* = 4 se muestran en esta figura. ¿Qué subcapas faltan?



▲ **FIGURA 6.24 Ordenamiento general de los orbitales de átomos polielectrónicos en función de la energía.**

PIÉNSELO UN POCO

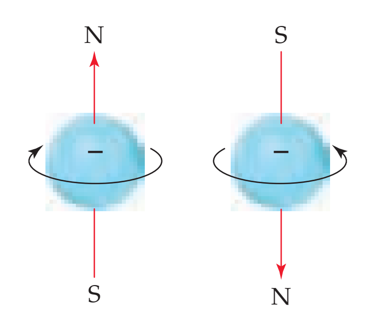
a) ¿Cómo pueden los orbitales tener el número cuántico principal $n = 3$?
b) En un átomo polielectrónico, ¿cuáles son las energías relativas de estos orbitales?

Espín electrónico y el principio de exclusión de Pauli

Ya hemos visto que podemos utilizar los orbitales como los del hidrógeno para describir átomos polielectrónicos. Sin embargo, ¿qué determina cuáles orbitales ocupan los electrones? Es decir, ¿de qué manera los electrones de un átomo polielectrónico ocupan los orbitales disponibles? Para responder a esta pregunta, debemos considerar una propiedad adicional del electrón.

Cuando los científicos estudiaron detalladamente los espectros de líneas de átomos polielectrónicos, observaron una característica muy desconcertante: las líneas de las que originalmente se pensaba que eran una sola resultaron ser pares de líneas muy juntas. Esto significaba, en esencia, que había el doble de niveles de energía de los que se "suponía". En 1925, los físicos holandeses George Uhlenbeck y Samuel Goudsmit propusieron una solución a este dilema. Postularon que los electrones tienen una propiedad intrínseca, llamada **espín electrónico**, que ocasiona que cada electrón se comporte como si fuera una diminuta esfera girando sobre su propio eje.

A estas alturas, es probable que no le sorprenda saber que el espín electrónico está cuantizado. Esta observación dio lugar a la asignación de un nuevo número cuántico para el electrón, además de n, l y m_l, los cuales ya hemos explicado. Este nuevo número cuántico, el **número de espín cuántico magnético**, se denota como m_s (el subíndice s es por la inicial del término *spin*). Hay dos posibles valores permitidos para m_s, $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$, que se interpretaron inicialmente como las dos direcciones opuestas en las que el electrón puede girar. Una carga que gira produce un campo magnético; por lo tanto, las dos direcciones opuestas de giro producen campos magnéticos con direcciones opuestas (► **FIGURA 6.25**).* Estos dos campos magnéticos opuestos ocasionan la división de las líneas espectrales en pares muy juntos.



▲ **FIGURA 6.25 Espín electrónico.** El electrón se comporta como si estuviera girando sobre un eje; por lo tanto, genera un campo magnético cuya dirección depende de la dirección de giro. Las dos direcciones del campo magnético corresponden a los dos posibles valores del número de espín cuántico magnético, m_s.

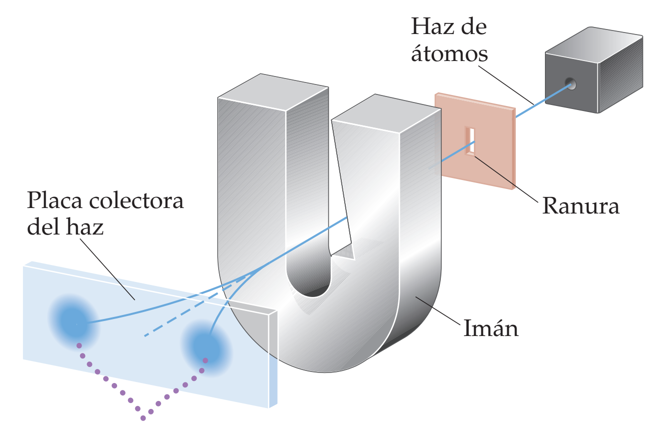
El espín electrónico es crucial para comprender las estructuras electrónicas de los átomos. En 1925, el físico austriaco Wolfgang Pauli (1900-1958) descubrió el principio que rige la distribución de electrones en átomos polielectrónicos. El **principio de exclusión de Pauli** establece que *dos electrones de un átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos*, n, l, m_l y m_s. Para un orbital dado, los valores de n, l y m_l son fijos. Por lo tanto, si queremos colocar más de un electrón en un orbital *y* satisfacer el principio de exclusión de

UNA MIRADA DE CERCA

EVIDENCIA EXPERIMENTAL PARA EL ESPÍN ELECTRÓNICO

Incluso antes de que se propusiera un espín electrónico, había evidencia experimental de que los electrones tenían una propiedad adicional que debía explicarse. En 1921, Otto Stern y Walter Gerlach lograron separar un haz de átomos eléctricamente neutros en dos grupos haciéndolos pasar a través de un campo magnético no homogéneo (► **FIGURA 6.26**).

Supongamos que utilizaron un haz de átomos de hidrógeno (en realidad, utilizaron átomos de plata, que tienen solo un electrón no apareado). Por lo regular, esperaríamos que los átomos eléctricamente neutros no se vieran afectados por un campo magnético. Sin embargo, el campo magnético que surge del espín del electrón interactúa con el campo de un imán, y desvía al átomo de su trayectoria en línea recta. Como vemos en la figura 6.26, el campo magnético separa en dos al haz, lo que sugiere que hay dos (y solo dos) valores equivalentes para el campo magnético del electrón. El experimento de Stern y Gerlach pudo interpretarse rápidamente una vez que se supo que hay exactamente dos valores para el espín del electrón. Estos valores producen campos magnéticos iguales con direcciones opuestas.



▲ **FIGURA 6.26 El experimento de Stern y Gerlach.**

*Como explicamos antes, el electrón tiene propiedades de partícula y de onda. Por lo tanto, la imagen de un electrón como una esfera cargada que gira es, en sentido estricto, tan solo una representación visual útil que nos ayuda a comprender las dos direcciones del campo magnético que un electrón puede tener.

LA QUÍMICA Y LA VIDA

ESPÍN NUCLEAR E IMÁGENES POR RESONANCIA MAGNÉTICA

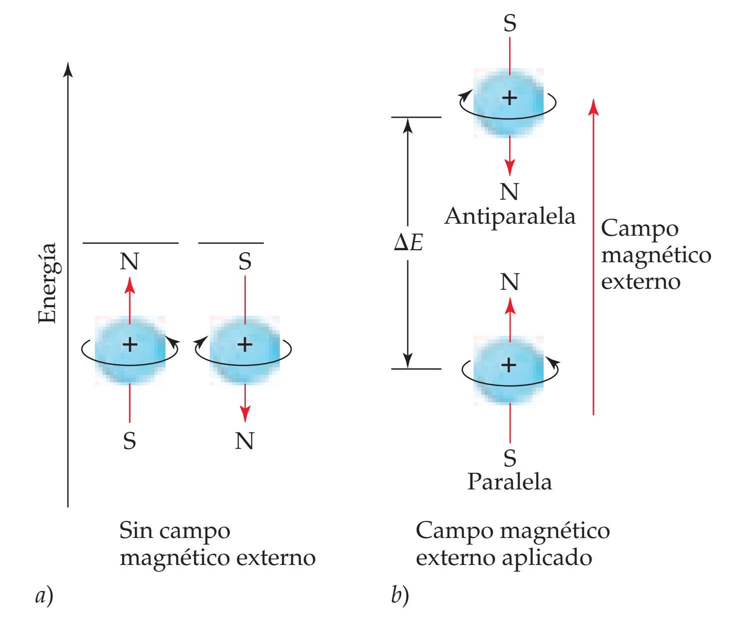
Un reto importante que enfrenta el diagnóstico médico es ver el interior del cuerpo humano. Hasta hace poco tiempo, esto se lograba principalmente utilizando rayos X para obtener imágenes de huesos, músculos y órganos humanos. Sin embargo, hay varios inconvenientes en el uso de los rayos X para obtener imágenes médicas. Primero, los rayos X no proporcionan imágenes con buena resolución de estructuras fisiológicas sobrepuestas. Además, debido a que los tejidos dañados o enfermos con frecuencia producen la misma imagen que un tejido sano, los rayos X frecuentemente fallan en la detección de enfermedades o lesiones. Por último, los rayos X son radiación de alta energía que puede ocasionar daños fisiológicos, incluso en dosis bajas.

Durante la década de 1980, una técnica llamada *imagen por resonancia magnética* (IRM) se colocó a la vanguardia de la tecnología médica para la obtención de imágenes del cuerpo humano. El fundamento de la IRM se basa en el fenómeno conocido como resonancia magnética nuclear (RMN), que se descubrió a mediados de la década de 1940. En la actualidad la RMN se ha convertido en uno de los métodos de espectroscopia más importantes que se utilizan en química. Se basa en el hecho de que, al igual que los electrones, el núcleo de muchos elementos tiene un espín intrínseco. De la misma forma que el espín del electrón, el espín nuclear está cuantizado. Por ejemplo, el núcleo de ^{1}H tiene dos posibles números cuánticos de espín nuclear magnético, $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. El núcleo del hidrógeno es el más comúnmente estudiado por la RMN.

Un núcleo de hidrógeno girando actúa como un pequeño imán. En ausencia de agentes externos, los dos estados de espín tienen la misma energía. Sin embargo, cuando los núcleos se colocan en un campo magnético externo, pueden alinearse de forma paralela u opuesta (antiparalela) al campo, dependiendo de su espín. La alineación paralela es de menor energía que la antiparalela por una cantidad determinada, ΔE (▶ **FIGURA 6.27**). Si los núcleos son irradiados con fotones cuya energía es igual a ΔE, el espín de los núcleos puede "invertirse", es decir, excitarse para pasar de la alineación paralela a la antiparalela. La detección de esta inversión de los núcleos entre los dos estados de espín dio lugar al espectro de RMN. La radiación utilizada en un experimento de RMN está en el intervalo de la radiofrecuencia, por lo general entre 100 y 900 MHz, que tiene mucho menos energía por fotón que los rayos X.

Debido a que el hidrógeno es un componente principal de los fluidos acuosos del cuerpo y del tejido adiposo, el núcleo del hidrógeno es el más conveniente para estudios mediante la IRM. En una IRM, el cuerpo de una persona se coloca en un campo magnético fuerte. Al irradiar al cuerpo con pulsos de radiación de radiofrecuencia y mediante técnicas complejas de detección, es posible obtener imágenes del tejido a diferentes profundidades del cuerpo con un detalle espectacular (▶ **FIGURA 6.28**). La capacidad de obtener muestras a diferentes profundidades permite a los técnicos médicos construir imágenes tridimensionales del cuerpo.

La IRM no presenta ninguna de las desventajas de los rayos X. El tejido enfermo aparece muy distinto del tejido sano, es mucho más fácil diferenciar las estructuras sobrepuestas a diferentes profundidades del cuerpo, y la radiación de radiofrecuencia no es dañina para los humanos en las dosis utilizadas. La técnica ha influido tanto en la práctica médica moderna que el químico Paul Lauterbur y el físico Peter Mansfield fueron galardonados con el Premio Nobel de Fisiología o Medicina en 2003 por sus descubrimientos relacionados con la IRM. La principal desventaja de la IRM es que se trata de una técnica costosa: el costo actual de un instrumento nuevo de IRM para aplicaciones clínicas es de más de 1.5 millones de dólares.



▲ **FIGURA 6.27 Espín nuclear.** Al igual que el espín electrónico, el espín nuclear genera un pequeño campo magnético y tiene dos valores permitidos. *a*) En la ausencia de un campo magnético externo, los dos estados de espín tienen la misma energía. *b*) Cuando se aplica un campo magnético externo, el estado del espín en el que la dirección del espín es paralela a la dirección del campo externo tiene menor energía que el estado del espín en el que la dirección de giro es antiparalela a la dirección del campo. La diferencia de energía, ΔE, está en la región de radiofrecuencia del espectro electromagnético.



▲ **FIGURA 6.28 Imagen IRM.** Esta imagen de una cabeza humana, obtenida mediante la técnica de resonancia magnética, muestra un cerebro normal, vías de aire y tejidos faciales.

EJERCICIO RELACIONADO: 6.93

Pauli, nuestra única opción es asignar diferentes valores de m_s a los electrones. Como solo hay dos valores para este número cuántico, concluimos que *un orbital puede tener un máximo de dos electrones y que estos deben tener espines opuestos*. Esta restricción nos permite hacer referencia a los electrones de un átomo, dando sus números cuánticos y, por consiguiente, definiendo la región en el espacio donde es más probable encontrar a cada electrón. También proporciona la clave para comprender el arreglo de la tabla periódica de los elementos.

6.8 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS

Con el conocimiento de las energías relativas de los orbitales y el principio de exclusión de Pauli, estamos en posición de considerar la distribución de los electrones en los átomos. La forma en que los electrones se distribuyen entre los diferentes orbitales de un átomo se conoce como la **configuración electrónica** del átomo.

La configuración electrónica más estable de un átomo, el estado basal, es aquella en la que los electrones se encuentran en los estados de menor energía posible. Si no existieran restricciones en cuanto a los posibles valores de los números cuánticos de los electrones, todos ellos se aglomerarían en el orbital 1*s*, ya que este es el de menor energía (figura 6.24). Sin embargo, el principio de exclusión de Pauli nos dice que no puede haber más de dos electrones en cada orbital. Por lo tanto, *los orbitales se llenan en orden creciente de energía, con no más de dos electrones por orbital*. Por ejemplo, considere el átomo de litio, el cual tiene tres electrones. (Recuerde que el número de electrones en un átomo neutro es igual a su número atómico). El orbital 1*s* puede acomodar a dos de los electrones. El tercero se colocará en el siguiente orbital de menor energía, el 2*s*.

Podemos representar cualquier configuración electrónica escribiendo el símbolo de la subcapa ocupada y agregando un superíndice para indicar el número de electrones en esa subcapa. Por ejemplo, para el litio escribimos $1s^22s^1$ (que se lee "1*s* dos, 2*s* uno"). También podemos mostrar la distribución de los electrones como

Li	⇅	↿
	1*s*	2*s*

En esta representación, a la cual denominamos *diagrama de orbitales*, cada orbital se denota con un cuadro y cada electrón con una media flecha. Una media flecha que apunta hacia arriba (↿) representa un electrón con un número de espín cuántico magnético positivo ($m_s = +\frac{1}{2}$) y una media flecha que apunta hacia abajo (⇂) representa un electrón con un número de espín cuántico magnético negativo ($m_s = -\frac{1}{2}$). Esta representación gráfica del espín electrónico, que corresponde a las direcciones de los campos magnéticos en la figura 6.25, es bastante práctica.

Se dice que los electrones que tienen espines opuestos están *apareados* cuando se encuentran en el mismo orbital (⇅). Un *electrón desapareado* es aquel que no está acompañado por otro electrón de espín opuesto. En el átomo de litio los dos electrones en el orbital 1*s* están apareados, y el electrón del orbital 2*s* está desapareado.

Regla de Hund

Ahora considere cómo cambian las configuraciones electrónicas de los elementos cuando nos movemos de un elemento a otro a través de la tabla periódica. El hidrógeno tiene un electrón, el cual ocupa el orbital 1*s* en su estado basal.

H	↿	: $1s^1$
	1*s*	

La elección de un electrón con espín hacia arriba es arbitraria; igualmente podríamos mostrar el estado basal con un electrón con espín hacia abajo. Sin embargo, se acostumbra mostrar los electrones desapareados con su espín hacia arriba.

TABLA 6.3 • Configuraciones electrónicas de varios elementos ligeros

Elemento	Electrones totales	Diagrama de orbitales 1s	2s	2p			3s	Configuración electrónica
Li	3	↑↓	↑					$1s^22s^1$
Be	4	↑↓	↑↓					$1s^22s^2$
B	5	↑↓	↑↓	↑				$1s^22s^22p^1$
C	6	↑↓	↑↓	↑	↑			$1s^22s^22p^2$
N	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑		$1s^22s^22p^3$
Ne	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		$1s^22s^22p^6$
Na	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$1s^22s^22p^63s^1$

El siguiente elemento, el helio, tiene dos electrones. Debido a que dos electrones con espines opuestos pueden ocupar el mismo orbital, los dos electrones del helio se encuentran en el orbital 1*s*.

He [↑↓] : $1s^2$

1*s*

Los dos electrones presentes en el helio completan el llenado de la primera capa. Esta distribución representa una configuración muy estable, lo que es evidente por la baja reactividad química del helio.

Las configuraciones electrónicas del litio y muchos otros elementos que le siguen en la tabla periódica se muestran en la ▲ **TABLA 6.3**. Para el tercer electrón del litio, el cambio en el número cuántico principal de $n = 1$ para los primeros 2 electrones a $n = 2$ para el tercer electrón representa un gran cambio en la energía y un aumento correspondiente en la distancia promedio entre el electrón y el núcleo. En otras palabras, representa el inicio de una nueva capa ocupada con electrones. Como podrá ver al revisar la tabla periódica, el litio comienza una nueva fila de la tabla. Es el primer miembro de los metales alcalinos (grupo 1A).

El elemento que sigue al litio es el berilio; su configuración electrónica es $1s^22s^2$ (tabla 6.3). El boro, cuyo número atómico es 5, tiene la configuración electrónica $1s^22s^22p^1$. El quinto electrón debe colocarse en un orbital 2*p*, ya que el orbital 2*s* está lleno. Como los tres orbitales 2*p* tienen la misma energía, no importa qué orbital 2*p* se ocupe por este quinto electrón.

Con el siguiente elemento, el carbono, encontramos una nueva situación. Sabemos que el sexto electrón debe ir en un orbital 2*p*. Sin embargo, ¿este nuevo electrón va en el orbital 2*p* que ya tiene un electrón, o en uno de los otros dos orbitales 2*p*? Esta pregunta se responde por la **regla de Hund**, la cual establece que *en el caso de orbitales degenerados, la energía más baja se alcanza cuando el número de electrones que tienen el mismo espín se maximiza.* Esto significa que los electrones ocuparán orbitales individuales en la medida de lo posible y que todos estos electrones individuales en una subcapa dada tienen el mismo número de espín cuántico magnético. Se dice que los electrones acomodados de esta forma tienen *espines paralelos*. Para que un átomo de carbono tenga una energía mínima, los dos electrones 2*p* deben tener el mismo espín. Para que esto ocurra, los electrones deben estar en orbitales 2*p* distintos, como muestra la tabla 6.3. Entonces, un átomo de carbono en su estado basal tiene dos electrones desapareados.

De manera similar, para el nitrógeno en su estado basal, la regla de Hund requiere que los tres electrones 2*p* ocupen individualmente cada uno de los tres orbitales 2*p*. Esta es la única forma en que los tres electrones pueden tener el mismo espín. En el caso del oxígeno y

el flúor, colocamos cuatro y cinco electrones, respectivamente, en los orbitales 2*p*. Para lograr esto, apareamos los electrones en los orbitales 2*p*, como veremos en el ejercicio resuelto 6.7.

La regla de Hund se sustenta en el hecho de que los electrones se repelen entre ellos. Al ocupar diferentes orbitales, los electrones permanecen lo más lejos posible uno de otro, con lo que disminuyen al mínimo las repulsiones entre ellos.

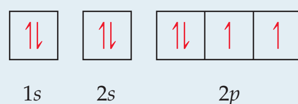
EJERCICIO RESUELTO 6.7 Diagramas de orbitales y configuraciones electrónicas

Dibuje el diagrama de orbitales para la configuración electrónica del oxígeno, cuyo número atómico es 8. ¿Cuántos electrones desapareados tiene un átomo de oxígeno?

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Como el número atómico del oxígeno es 8, cada átomo de oxígeno tiene 8 electrones. La figura 6.24 muestra el orden de los orbitales. Los electrones (representados como flechas) se colocan en los orbitales (representados como cajas) comenzando con el orbital de menor energía, el 1*s*. Cada orbital puede contener un máximo de dos electrones (principio de exclusión de Pauli). Debido a que los orbitales 2*p* están degenerados, colocamos un electrón en cada uno de estos orbitales (espín hacia arriba) antes de aparear cualquier electrón (regla de Hund).

Solución En los orbitales 1*s* y 2*s* colocamos dos electrones con sus espines apareados. Esto deja cuatro electrones para los tres orbitales degenerados 2*p*. Siguiendo la regla de Hund, colocamos un electrón en cada orbital 2*p*, hasta que los tres orbitales tengan un electrón cada uno. El cuarto electrón entonces se aparea con uno de los tres electrones que ya se encuentran en un orbital 2*p*, por lo que el diagrama orbital es



1*s* 2*s* 2*p*

La configuración electrónica correspondiente se escribe como $1s^2 2s^2 2p^4$. El átomo tiene dos electrones desapareados.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) Escriba la configuración electrónica del fósforo, elemento 15. ***b***) ¿Cuántos electrones desapareados tiene un átomo de fósforo?

Respuestas: ***a***) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, ***b***) tres

Configuraciones electrónicas condensadas

El llenado de la subcapa 2*p* se completa en el neón (tabla 6.3), que tiene una configuración estable con ocho electrones (un *octeto*) en su capa ocupada más externa. El siguiente elemento, el sodio, cuyo número atómico es 11, marca el inicio de una nueva fila de la tabla periódica. El sodio tiene un solo electrón 3*s*, más allá de la configuración estable del neón. Por lo tanto, podemos abreviar la configuración electrónica del sodio como

$$\text{Na:} \quad [\text{Ne}]3s^1$$

El símbolo [Ne] representa la configuración electrónica de los diez electrones de neón, $1s^2 2s^2 2p^6$. Escribir la configuración electrónica como $[\text{Ne}]3s^1$ nos permite enfocarnos en el electrón más externo del átomo, que es el principal responsable del comportamiento químico del sodio.

Podemos generalizar lo que hemos hecho para la configuración electrónica del sodio. Al escribir la *configuración electrónica condensada* de un elemento, la configuración electrónica del gas noble más cercano a él, y de menor número atómico, se representa con su símbolo químico entre corchetes. Por ejemplo, escribimos

$$\text{Li:} \quad [\text{He}]2s^1$$

Nos referimos a la configuración representada por el símbolo entre corchetes del *gas noble como "configuración interna"* del átomo correspondiente. A estos electrones de la capa interna se les conoce comúnmente como **electrones internos**. Los electrones que aparecen después del gas noble se conocen como *electrones de la capa externa*. Estos últimos incluyen a los electrones implicados en el enlace químico, que se conocen como **electrones de valencia**. Para los elementos con un número atómico de 30 o menor, todos los electrones de la capa externa son electrones de valencia. Si comparamos la configuración electrónica condensada del

1A
3 **Li** [He]$2s^1$
11 **Na** [Ne]$3s^1$
19 **K** [Ar]$4s^1$
37 **Rb** [Kr]$5s^1$
55 **Cs** [Xe]$6s^1$
87 **Fr** [Rn]$7s^1$

Metales alcalinos

▲ FIGURA 6.29 Configuraciones electrónicas de la capa externa de los metales alcalinos (grupo 1A en la tabla periódica).

litio con la del sodio, podemos apreciar por qué estos dos elementos son tan parecidos químicamente. Estos tienen el mismo tipo de configuración electrónica en la capa ocupada más externa. De hecho, todos los miembros del grupo de metales alcalinos (1A) tienen un solo electrón de valencia *s* además de una configuración interna de gas noble (◄ **FIGURA 6.29**).

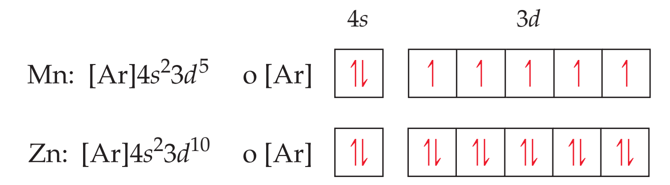
Metales de transición

El elemento argón (gas noble) ($1s^22s^22p^63s^23p^6$) marca el final de la fila que inicia con el sodio. El elemento que sigue del argón en la tabla periódica es el potasio (K), cuyo número atómico es 19. Por todas sus propiedades químicas, el potasio es claramente un miembro del grupo de los metales alcalinos. Los hechos experimentales sobre las propiedades del potasio no dejan duda alguna de que el electrón más externo de este elemento ocupa un orbital *s*. Pero esto significa que el electrón de mayor energía *no* ha ocupado un orbital 3*d*, como sería de esperar. Porque el orbital 4*s* tiene menos energía que el orbital 3*d* (figura 6.24), la configuración electrónica condensada del potasio es

$$\text{K:} \quad [\text{Ar}]4s^1$$

Siguiendo el llenado completo del orbital 4*s* (esto ocurre con el átomo de calcio), el siguiente conjunto de orbitales por llenar es el 3*d*. (Verá que, conforme avancemos, le resultará útil consultar con frecuencia la tabla periódica que aparece en la segunda de forros). Si comenzamos con el escandio y nos extendemos hasta el zinc, se van añadiendo electrones a los cinco orbitales 3*d* hasta que estén completamente llenos. Por lo tanto, la cuarta fila de la tabla periódica es diez elementos más ancha que las dos filas anteriores. Estos diez elementos se conocen como **elementos de transición** o **metales de transición**. Observe la posición de estos elementos en la tabla periódica.

Al escribir las configuraciones electrónicas de los elementos de transición, llenamos los orbitales de acuerdo con la regla de Hund; los añadimos a los orbitales 3*d*, de uno en uno, hasta que los cinco orbitales tengan un electrón cada uno. Después se colocan electrones adicionales en los orbitales 3*d* apareando los espines hasta que la capa esté completamente llena. Las configuraciones electrónicas condensadas y las representaciones de diagramas de orbitales correspondientes de dos elementos de transición son las siguientes:



Una vez que todos los orbitales 3*d* se han llenado con dos electrones cada uno, se empiezan a ocupar los orbitales 4*p* hasta que se logra un octeto completo de electrones externos ($4s^24p^6$); esto se alcanza con el criptón (Kr), número atómico 36, otro de los gases nobles. El rubidio (Rb) marca el comienzo de la quinta fila. Consulte de nuevo la tabla periódica que se encuentra en la segunda de forros. Observe que esta fila es, en cualquier aspecto, como la anterior, con la excepción de que el valor de *n* es mayor que 1.



PIÉNSELO UN POCO

De acuerdo con la estructura de la tabla periódica, ¿qué orbital se ocupa primero, el orbital 6*s* o los orbitales 5*d*?

Lantánidos y actínidos

La sexta fila de la tabla periódica comienza con un electrón en el orbital 6*s* del cesio (Cs) y dos electrones en el orbital 6*s* del bario (Ba). Sin embargo, observe que la tabla periódica tiene entonces una separación, con los elementos 57 a 70 colocados por debajo de la parte principal de la tabla. Este punto de separación es donde comenzamos a encontrar un nuevo conjunto de orbitales, los 4*f*.

Hay siete orbitales degenerados 4*f*, que corresponden a los siete valores permitidos de m_l, que van de 3 a −3. Por lo tanto, se necesitan 14 electrones para llenar por completo los orbitales 4*f*. Los 14 elementos que corresponden al llenado de los orbitales 4*f* se conocen como **elementos lantánidos** o elementos de **tierras raras**. Estos elementos se colocan debajo de los

demás elementos para evitar que la tabla periódica sea demasiado ancha. Las propiedades de los elementos lantánidos son muy similares, y estos elementos se encuentran juntos en la naturaleza. Durante muchos años fue casi imposible separarlos.

Como las energías de los orbitales 4*f* y 5*d* se encuentran muy cerca entre ellos, las configuraciones electrónicas de algunos lantánidos implican electrones 5*d*. Por ejemplo, los elementos lantano (La), cerio (Ce) y praseodimio (Pr) tienen las siguientes configuraciones electrónicas:

$[Xe]6s^2 5d^1$	$[Xe]6s^2 5d^1 4f^1$	$[Xe]6s^2 4f^3$
Lantano	Cerio	Praseodimio

Como el La tiene un solo electrón 5*d*, algunas veces se coloca debajo del itrio (Y) como el primer miembro de la tercera serie de los elementos de transición; el Ce se coloca entonces como el primer miembro de los lantánidos. Sin embargo, de acuerdo con su química, el La puede considerarse como el primer elemento de la serie lantánida. Si se acomodan de esta forma, existen menos excepciones aparentes en el llenado regular de los orbitales 4*f*, entre los siguientes miembros de la serie.

Después de la serie de lantánidos, la tercera serie de elementos de transición se completa llenando los orbitales 5*d*, seguida del llenado de los orbitales 6*p*. Esto nos lleva al radón (Rn), el elemento más pesado de los gases nobles conocidos.

La última fila de la tabla periódica comienza llenando los orbitales 7*s*. Los **elementos actínidos**, de los cuales el uranio (U, elemento 92) y el plutonio (Pu, elemento 94) son los más conocidos, se desarrollan completando los orbitales 5*f*. Los elementos actínidos son radiactivos, y la mayoría de ellos no se encuentran en la naturaleza.

6.9 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS Y LA TABLA PERIÓDICA

Acabamos de ver que las configuraciones electrónicas de los elementos se relacionan con su posición en la tabla periódica. Por lo tanto, los elementos de la misma columna de la tabla tienen configuraciones electrónicas de su capa externa (de valencia) relacionadas. Por ejemplo, como se muestra en la ▶ **TABLA 6.4** todos los elementos del 2A tienen configuraciones externas ns^2, mientras que todos los elementos del 3A tienen configuraciones ns^2np^1, con el valor de *n* aumentando a medida que nos movemos hacia abajo de cada columna.

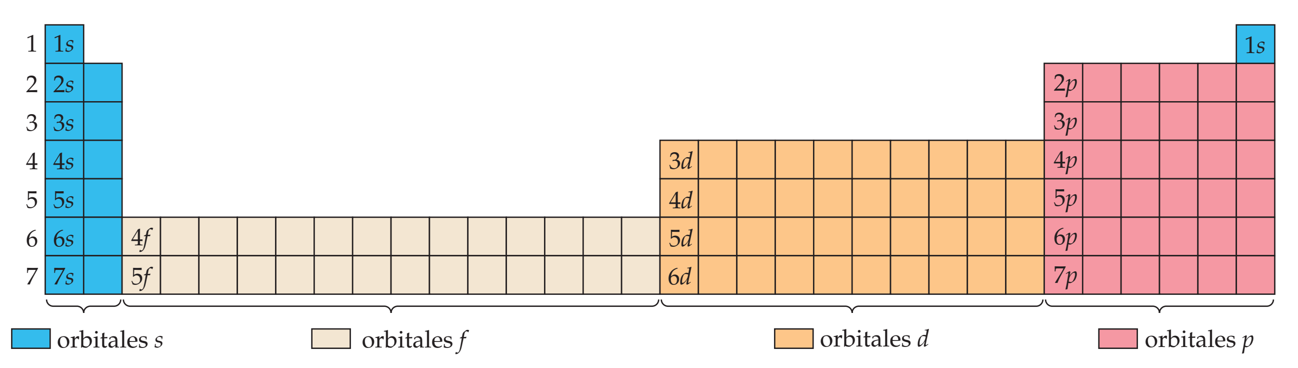
Como se muestra en la ▼ **FIGURA 6.30**, la tabla periódica puede dividirse en cuatro bloques basados en el orden de llenado de los orbitales. Del lado izquierdo hay *dos* columnas azules de elementos. Estos elementos, conocidos como metales alcalinos (grupo 1A) y los metales alcalinotérreos (grupo 2A), son aquellos en los que los orbitales de valencia *s* se están llenando. Estas dos columnas forman el bloque *s* de la tabla periódica.

Del lado derecho hay un bloque rosa de *seis* columnas que comprenden el bloque *p*, donde los orbitales de valencia *p* se están llenando. Los bloques *s* y *p* de la tabla periódica forman los **elementos representativos**, los cuales algunas veces se conocen como **elementos de los grupos principales**.

El bloque naranja en la figura 6.30 tiene *diez* columnas que incluyen a los metales de transición. Estos son los elementos en los que los orbitales de valencia *d* están llenos y forman el bloque *d*.

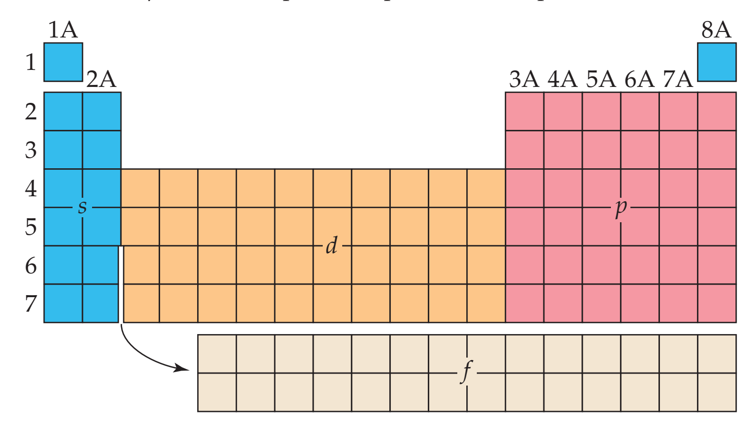
TABLA 6.4 • Configuraciones electrónicas de los elementos de los grupos 2A y 3A

Grupo 2A	
Be	$[He]2s^2$
Mg	$[Ne]3s^2$
Ca	$[Ar]4s^2$
Sr	$[Kr]5s^2$
Ba	$[Xe]6s^2$
Ra	$[Rn]7s^2$
Grupo 3A	
B	$[He]2s^2 2p^1$
Al	$[Ne]3s^2 3p^1$
Ga	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$
In	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$
Tl	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$



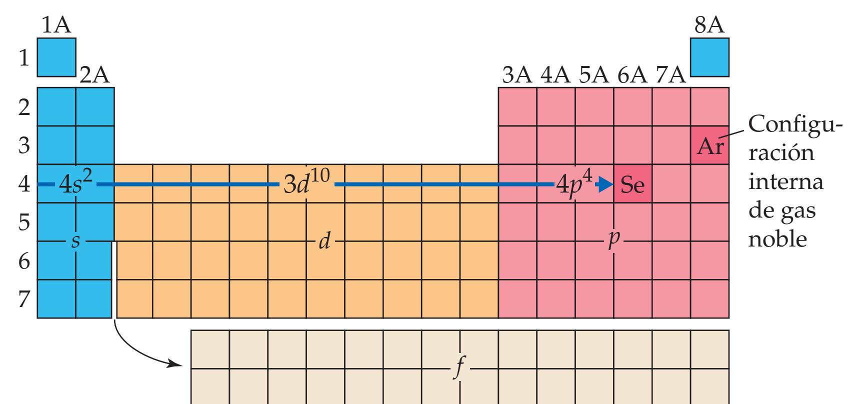
▲ **FIGURA 6.30 Regiones de la tabla periódica.** El orden en el que se agregan los electrones a los orbitales es de izquierda a derecha, comenzando en la esquina superior izquierda.

Los elementos de las dos filas de color café claro que contienen *14* columnas son aquellos en los que los orbitales de valencia *f* se llenan y forman el bloque *f*. Por consiguiente, estos elementos se refieren a menudo como los **metales del bloque *f***. En la mayoría de las tablas, el bloque *f* se coloca debajo de la tabla periódica para ahorrar espacio:



El número de columnas en cada bloque corresponde al número máximo de electrones que pueden ocupar cada tipo de subcapa. Recordemos que 2, 6, 10 y 14 son el número de electrones que pueden llenar subcapas *s*, *p*, *d* y *f*, respectivamente. Por lo tanto, el bloque *s* tiene 2 columnas, el bloque *p* tiene 6, el bloque *d* tiene 10, y el bloque *f* tiene 14. Recordemos también que 1*s* es la primera subcapa *s*, 2*p* es la primera subcapa *p*, 3*d* es la primera subcapa *d*, y 4*f* es la primera subcapa *f* como se muestra en la figura 6.30. Utilizando estos datos, se puede escribir la configuración electrónica de un elemento con base simplemente en su posición en la tabla periódica.

Vamos a usar la tabla periódica para escribir la configuración electrónica del selenio (Se, elemento 34). Primero localizamos al Se en la tabla y luego nos movemos hacia atrás de él a través de la tabla, desde el elemento 34 al 33 al 32 y así sucesivamente, hasta que llegamos al gas noble que precede al Se. En este caso, el gas noble es argón, Ar, elemento 18. Así, *la configuración interna* de gas noble para Se es [Ar]. Nuestro siguiente paso es escribir símbolos de los electrones externos. Hacemos esto moviéndonos a través del periodo 4 desde el K, correspondiente al siguiente elemento de Ar, hasta el Se:



Debido a que el K se encuentra en el cuarto periodo y en el bloque *s*, comenzamos con los electrones 4*s*, es decir, los dos primeros electrones externos se escriben $4s^2$. Entonces nos movemos en el bloque *d*, que comienza con los electrones 3*d*. (El número cuántico principal en el bloque *d* es siempre uno menos que el de los elementos anteriores en el bloque *s*, como vimos en la figura 6.30). Atravesando el bloque *d* se añaden diez electrones, $3d^{10}$. Finalmente nos movemos en el bloque *p*, cuyo número cuántico principal es siempre el mismo que el del bloque *s*. Al contar los cuadros conforme avanzamos a través del bloque *p* al Se sabemos que necesitamos cuatro electrones, $4p^4$. La configuración electrónica para el Se es, por lo tanto, $[Ar]4s^23d^{10}4p^4$. Esta configuración también se puede escribir con las subcapas dispuestas en orden creciente de número cuántico principal: $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$.

Para comprobar, sumamos el número de electrones en el núcleo [Ar], 18, con el número de electrones que agregamos a las subcapas 4*s*, 3*d* y 4*p*. Esta suma debe ser igual al número atómico de Se, 34: $18 + 2 + 10 + 4 = 34$.

EJERCICIO RESUELTO 6.8 Configuraciones electrónicas para un grupo

¿Cuál es la configuración electrónica de valencia característica de los elementos del grupo 7A, los halógenos?

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Primero localizamos a los halógenos en la tabla periódica, escribimos las configuraciones electrónicas para los dos primeros elementos, y después determinamos la similitud general entre sus configuraciones.

Solución El primer miembro del grupo de los halógenos es el flúor (F, el elemento 9). Moviéndonos hacia atrás desde el F, encontramos que *la configuración interna* de gas noble es [He]. Pasar del He al siguiente elemento de número atómico más alto nos lleva a Li, elemento 3. Debido a que el Li se encuentra en el segundo periodo del bloque *s*, añadimos electrones a la subcapa 2*s*. Al movernos a través de este bloque se tiene $2s^2$. Continuando hacia la derecha, entramos en el bloque *p*. Al contar los cuadros de F se obtiene $2p^5$. Por lo tanto, la configuración electrónica condensada para el flúor es

$$\text{F:} \quad [\text{He}]2s^22p^5$$

La configuración electrónica del cloro, el segundo halógeno, es

$$\text{Cl:} \quad [\text{Ne}]3s^23p^5$$

De estos dos ejemplos, vemos que la configuración electrónica de valencia característica de un halógeno es ns^2np^5, donde n va de 2, en el caso del flúor, hasta 6, en el caso del astato.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Qué familia de elementos se caracteriza por tener la configuración electrónica ns^2np^2, en la capa ocupada más externa?

Respuesta: grupo 4A

EJERCICIO RESUELTO 6.9 Configuraciones electrónicas a partir de la tabla periódica

a) Con base en la tabla periódica, escriba la configuración electrónica condensada para el bismuto, elemento 83. ***b***) ¿Cuántos electrones desapareados tiene cada átomo de bismuto?

SOLUCIÓN

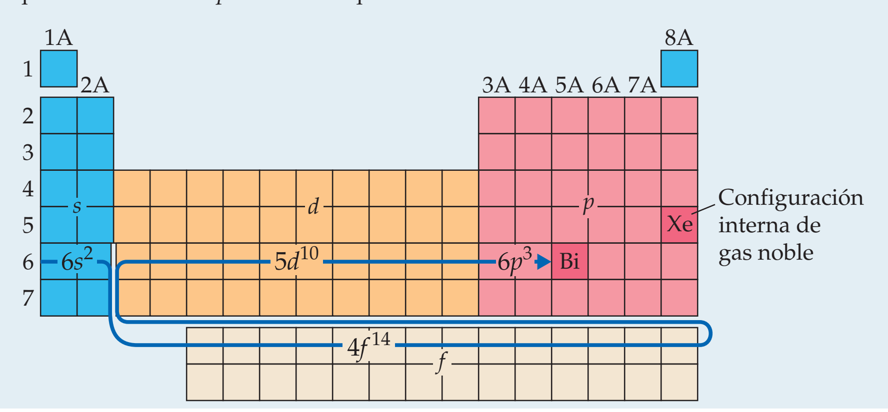
a) El primer paso es escribir la configuración interna de gas noble. Hacemos esto mediante la localización del bismuto, el elemento 83 de la tabla periódica. A continuación, nos movemos hacia atrás hasta el gas noble más cercano, que es Xe, elemento 54. Por lo tanto, la configuración interna de gas noble es [Xe].

A continuación, se traza el camino con la finalidad de incrementar los números atómicos de Xe a Bi. Moviéndonos de Xe a Cs, elemento 55, nos encontramos en el periodo 6 del bloque *s*. Conocer el bloque y el periodo permite identificar la subcapa en la que empezamos colocando electrones externos, 6*s*. A medida que avanzamos a través del bloque *s*, se añaden dos electrones: $6s^2$.

Conforme avanzamos más allá del bloque *s*, desde el elemento 56 al 57, la flecha curvada debajo de la tabla periódica nos recuerda que estamos entrando en el bloque *f*. La primera fila del bloque *f* corresponde al subnivel 4*f*. A medida que avanzamos a través de este bloque, añadimos 14 electrones: $4f^{14}$.

Con el elemento 71, nos movemos en la tercera fila del bloque *d*. Debido a que la primera fila del bloque *d* es 3*d*, la segunda fila es 4*d* y la tercera fila es 5*d*. Por lo tanto, a medida que avanzamos a través de los diez elementos del bloque *d*, del elemento 71 al 80, llenamos el subnivel 5*d* con diez electrones: $5d^{10}$.

Pasar del elemento 80 al 81 nos coloca en el bloque *p* en la subcapa 6*p*. (Recuerde que el número cuántico principal en el bloque *p* es el mismo que en el bloque *s*). Moverse hacia el Bi requiere 3 electrones: $6p^3$. El camino que hemos tomado es



Al colocar las piezas juntas, se obtiene la configuración electrónica condensada: $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$. Esta configuración también se puede escribir con las subcapas dispuestas en orden creciente de número cuántico principal: $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$.

Finalmente, comprobamos nuestro resultado para ver si el número de electrones es igual al número atómico de Bi, 83: debido a que el Xe tiene 54 electrones (su número atómico), tenemos $54 + 2 + 14 + 10 + 3 = 83$. (No olvide considerar a los 14 electrones del bloque *f* en la resolución del problema).

b) Vemos en la configuración electrónica condensada que la única subcapa parcialmente ocupada es $6p$. La representación en diagrama del orbital para este subnivel es



De acuerdo con la regla de Hund, los tres electrones $6p$ ocupan tres orbitales $6p$ individualmente, con sus espines paralelos. Por lo tanto, hay tres electrones no apareados en el átomo de bismuto.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice la tabla periódica para escribir las configuraciones electrónicas condensadas para ***a***) Co (elemento 27), ***b***) Te (elemento 52).

Respuestas: ***a***) $[Ar]4s^2 3d^7$ o $[Ar]3d^7 4s^2$, ***b***) $[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^4$ o $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$

La ▼ **FIGURA 6.31** nos proporciona las configuraciones electrónicas de valencia del estado basal de todos los elementos. Puede utilizar esta figura para comprobar sus respuestas cuando practique la escritura de las configuraciones electrónicas. Hemos escrito estas confi-

Núcleo	1A 1	2A 2	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8	8B 9	8B 10	1B 11	2B 12	3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
	1 **H** $1s^1$																	2 **He** $1s^2$
[He]	3 **Li** $2s^1$	4 **Be** $2s^2$											5 **B** $2s^2 2p^1$	6 **C** $2s^2 2p^2$	7 **N** $2s^2 2p^3$	8 **O** $2s^2 2p^4$	9 **F** $2s^2 2p^5$	10 **Ne** $2s^2 2p^6$
[Ne]	11 **Na** $3s^1$	12 **Mg** $3s^2$											13 **Al** $3s^2 3p^1$	14 **Si** $3s^2 3p^2$	15 **P** $3s^2 3p^3$	16 **S** $3s^2 3p^4$	17 **Cl** $3s^2 3p^5$	18 **Ar** $3s^2 3p^6$
[Ar]	19 **K** $4s^1$	20 **Ca** $4s^2$	21 **Sc** $3d^1 4s^2$	22 **Ti** $3d^2 4s^2$	23 **V** $3d^3 4s^2$	24 **Cr** $3d^5 4s^1$	25 **Mn** $3d^5 4s^2$	26 **Fe** $3d^6 4s^2$	27 **Co** $3d^7 4s^2$	28 **Ni** $3d^8 4s^2$	29 **Cu** $3d^{10} 4s^1$	30 **Zn** $3d^{10} 4s^2$	31 **Ga** $3d^{10} 4s^2 4p^1$	32 **Ge** $3d^{10} 4s^2 4p^2$	33 **As** $3d^{10} 4s^2 4p^3$	34 **Se** $3d^{10} 4s^2 4p^4$	35 **Br** $3d^{10} 4s^2 4p^5$	36 **Kr** $3d^{10} 4s^2 4p^6$
[Kr]	37 **Rb** $5s^1$	38 **Sr** $5s^2$	39 **Y** $4d^1 5s^2$	40 **Zr** $4d^2 5s^2$	41 **Nb** $4d^3 5s^2$	42 **Mo** $4d^5 5s^1$	43 **Tc** $4d^5 5s^2$	44 **Ru** $4d^7 5s^1$	45 **Rh** $4d^8 5s^1$	46 **Pd** $4d^{10}$	47 **Ag** $4d^{10} 5s^1$	48 **Cd** $4d^{10} 5s^2$	49 **In** $4d^{10} 5s^2 5p^1$	50 **Sn** $4d^{10} 5s^2 5p^2$	51 **Sb** $4d^{10} 5s^2 5p^3$	52 **Te** $4d^{10} 5s^2 5p^4$	53 **I** $4d^{10} 5s^2 5p^5$	54 **Xe** $4d^{10} 5s^2 5p^6$
[Xe]	55 **Cs** $6s^1$	56 **Ba** $6s^2$	71 **Lu** $4f^{14} 5d^1 6s^2$	72 **Hf** $4f^{14} 5d^2 6s^2$	73 **Ta** $4f^{14} 5d^3 6s^2$	74 **W** $4f^{14} 5d^4 6s^2$	75 **Re** $4f^{14} 5d^5 6s^2$	76 **Os** $4f^{14} 5d^6 6s^2$	77 **Ir** $4f^{14} 5d^7 6s^2$	78 **Pt** $4f^{14} 5d^9 6s^1$	79 **Au** $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	80 **Hg** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	81 **Tl** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	82 **Pb** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	83 **Bi** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	84 **Po** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	85 **At** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	86 **Rn** $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
[Rn]	87 **Fr** $7s^1$	88 **Ra** $7s^2$	103 **Lr** $5f^{14} 6d^1 7s^2$	104 **Rf** $5f^{14} 6d^2 7s^2$	105 **Db** $5f^{14} 6d^3 7s^2$	106 **Sg** $5f^{14} 6d^4 7s^2$	107 **Bh** $5f^{14} 6d^5 7s^2$	108 **Hs** $5f^{14} 6d^6 7s^2$	109 **Mt** $5f^{14} 6d^7 7s^2$	110 **Ds**	111 **Rg**	112 **Cn**	113	114	115	116	117	118

[Xe] Serie de lantánidos	57 **La** $5d^1 6s^2$	58 **Ce** $4f^1 5d^1 6s^2$	59 **Pr** $4f^3 6s^2$	60 **Nd** $4f^4 6s^2$	61 **Pm** $4f^5 6s^2$	62 **Sm** $4f^6 6s^2$	63 **Eu** $4f^7 6s^2$	64 **Gd** $4f^7 5d^1 6s^2$	65 **Tb** $4f^9 6s^2$	66 **Dy** $4f^{10} 6s^2$	67 **Ho** $4f^{11} 6s^2$	68 **Er** $4f^{12} 6s^2$	69 **Tm** $4f^{13} 6s^2$	70 **Yb** $4f^{14} 6s^2$
[Rn] Serie de actínidos	89 **Ac** $6d^1 7s^2$	90 **Th** $6d^2 7s^2$	91 **Pa** $5f^2 6d^1 7s^2$	92 **U** $5f^3 6d^1 7s^2$	93 **Np** $5f^4 6d^1 7s^2$	94 **Pu** $5f^6 7s^2$	95 **Am** $5f^7 7s^2$	96 **Cm** $5f^7 6d^1 7s^2$	97 **Bk** $5f^9 7s^2$	98 **Cf** $5f^{10} 7s^2$	99 **Es** $5f^{11} 7s^2$	100 **Fm** $5f^{12} 7s^2$	101 **Md** $5f^{13} 7s^2$	102 **No** $5f^{14} 7s^2$

Metales   Metaloides   No metales

▲ **FIGURA 6.31 Configuración electrónica de valencia de los elementos.**

guraciones con los orbitales listados en orden creciente del número cuántico principal. Como vimos en el ejercicio resuelto 6.9, también podemos presentar los orbitales de acuerdo con el orden en que se llenan, tal como se leerían en la tabla periódica.

La figura 6.31 nos permite revisar el concepto de *electrones de valencia*. Por ejemplo, observe que cuando nos movemos del Cl([Ne]$3s^2 3p^5$) hacia el Br([Ar]$3d^{10} 4s^2 4p^5$), añadimos una subcapa completa de electrones $3d$ a los electrones fuera del núcleo [Ar]. Aunque los electrones $3d$ son electrones de la capa más externa, no están implicados en un enlace químico y, por lo tanto, no se consideran electrones de valencia. Por lo tanto, consideramos solo los electrones $4s$ y $4p$ del Br como los electrones de valencia. Del mismo modo, si comparamos la configuración electrónica de Ag (elemento 47) y Au (elemento 79), vemos que el Au tiene completamente llena la subcapa $4f^{14}$, más allá de su configuración interna de gas noble, pero los electrones $4f$ no están implicados en enlace alguno. En general, para *los elementos representativos no consideramos los electrones en las subcapas d o f completamente llenas como electrones de valencia*, y *en el caso de los elementos de transición no consideramos los electrones en una subcapa* f *completamente llena como electrones de valencia*.

Configuraciones electrónicas anómalas

Las configuraciones electrónicas de ciertos elementos parecen violar las reglas que acabamos de explicar. Por ejemplo, la figura 6.31 muestra que la configuración electrónica del cromo (elemento 24) es [Ar]$3d^5 4s^1$, en lugar de la configuración [Ar]$3d^4 4s^2$, que habríamos esperado. De forma similar, la configuración del cobre (elemento 29) es [Ar]$3d^{10} 4s^1$, en lugar de [Ar]$3d^9 4s^2$.

Este comportamiento anómalo es consecuencia en gran medida de la cercanía de las energías de los orbitales $3d$ y $4s$. Esto ocurre con frecuencia cuando hay suficientes electrones para conseguir que los orbitales degenerados se llenen precisamente hasta la mitad (como en el cromo) o para llenar por completo una subcapa d (como en el cobre). Existen algunos casos similares entre los metales de transición más pesados (aquellos que tienen parcialmente llenos los orbitales $4d$ o $5d$) y entre los metales del bloque f. Aunque estas mínimas diferencias son interesantes, no tienen gran importancia química.



PIÉNSELO UN POCO

Los elementos Ni, Pd y Pt se encuentran en el mismo grupo. Al examinar las configuraciones electrónicas de estos elementos en la figura 6.31, ¿qué puede concluir sobre las energías relativas de los orbitales nd y $(n + 1)s$ para este grupo?

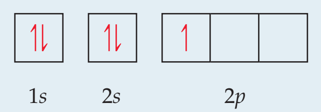
EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO **Conjunción de conceptos**

El átomo de boro, número atómico 5, está formado por los isótopos, ^{10}B y ^{11}B, con abundancias naturales de 19.9% y 80.1%, respectivamente. ***a***) ¿De qué formas difieren los isótopos entre sí? ¿La configuración electrónica del ^{10}B difiere de la del ^{11}B? ***b***) Dibuje el diagrama de orbitales para un átomo de ^{11}B. ¿Cuáles electrones son los de valencia? ***c***) Indique tres formas importantes en las que los electrones $1s$ del boro difieren de sus electrones $2s$. ***d***) El boro elemental reacciona con flúor para formar BF_3, un gas. Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de boro sólido con gas flúor. ***e***) El ΔH_f° del $BF_3(g)$ es -1135.6 kJ mol^{-1}. Calcule el cambio de entalpía estándar en la reacción del boro con flúor. ***f***) Cuando el BCl_3, también un gas a temperatura ambiente, entra en contacto con el agua, los dos reaccionan para formar ácido clorhídrico y ácido bórico, H_3BO_3, un ácido muy débil en agua. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para esta reacción.

SOLUCIÓN

a) Los dos isótopos del boro difieren en el número de neutrones en el núcleo. (Secciones 2.3 y 2.4) Cada uno de los isótopos contiene cinco protones, pero el ^{10}B contiene cinco neutrones, mientras que el ^{11}B contiene seis neutrones. Los dos isótopos del boro tienen configuraciones electrónicas idénticas, $1s^2 2s^2 2p^1$, porque cada uno tiene cinco electrones.

b) El diagrama de orbitales completo es



Los electrones de valencia son los que ocupan la capa más externa, los electrones $2s^2$ y $2p^1$. Los electrones $1s^2$ conforman los electrones centrales, lo cual representamos como [He], cuando escribimos la configuración electrónica condensada, [He]$2s^2 2p^1$.

***c*)** Los orbitales 1*s* y 2*s* son esféricos, pero difieren en tres aspectos importantes: primero, el orbital 1*s* tiene menor energía que el orbital 2*s*. Segundo, la distancia promedio entre los electrones 2*s* y el núcleo es mayor que la de los electrones 1*s*, por lo que el orbital 1*s* es más pequeño que el 2*s*. Tercero, el orbital 2*s* tiene un nodo, mientras que el orbital 1*s* no tiene nodos (figura 6.18).

***d*)** La ecuación química balanceada es

$$2\,B(s) + 3\,F_2(g) \longrightarrow 2\,BF_3(g)$$

***e*)** $\Delta H^\circ = 2(-1135.6) - [0 + 0] = -2271.2$ kJ. La reacción es demasiado exotérmica.

***f*)** $BCl_3(g) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow H_3BO_3(ac) + 3\,H^+(ac) + 3\,Cl^-(ac)$. Observe que debido a que el H_3BO_3 es un ácido muy débil, su fórmula química se escribe de forma molecular, como explicamos en la sección 4.3.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 6.1 La **estructura electrónica** de un átomo describe las energías y la distribución de los electrones alrededor del átomo. Mucho de lo que se conoce acerca de la estructura electrónica de los átomos se obtuvo por la observación de la interacción de la luz con la materia. La luz visible y otras formas de **radiación electromagnética** (también conocida como energía radiante) se mueven a través del vacío a la velocidad de la luz, $c = 3.00 \times 10^8$ m/s. La radiación electromagnética tiene componentes tanto eléctricas como magnéticas que varían periódicamente de manera ondulatoria. La característica ondulatoria de la energía radiante permite describirla en términos de **longitud de onda**, λ, y **frecuencia**, ν, las cuales están interrelacionadas: $c = \lambda\nu$.

SECCIÓN 6.2 Planck propuso que la cantidad mínima de energía radiante que un objeto puede ganar o perder está relacionada con la frecuencia de la radiación: $E = h\nu$. A esta cantidad más pequeña se le llama **cuanto** de energía. La constante h se llama **constante de Planck**: $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J-*s*. En la teoría cuántica, la energía está cuantizada, lo que significa que solo puede tener ciertos valores permitidos. Einstein utilizó la teoría cuántica para explicar el **efecto fotoeléctrico**, la emisión de electrones por parte de las superficies metálicas cuando incide luz sobre ellas. Propuso que la luz se comporta como si consistiera de paquetes de energía cuantizados llamados **fotones**. Cada fotón transporta energía, $E = h\nu$.

SECCIÓN 6.3 La dispersión de la radiación en sus longitudes de onda que lo componen produce un **espectro**. Si el espectro contiene todas las longitudes de onda, se le llama **espectro continuo**; si solo contiene ciertas longitudes de onda específicas, el espectro se conoce como **espectro de líneas**. La radiación emitida por átomos de hidrógeno excitados forma un espectro de líneas.

Bohr propuso un modelo del átomo de hidrógeno que explica su espectro de líneas. En este modelo la energía del electrón en el átomo de hidrógeno depende del valor de un número cuántico n. El valor de n debe ser un entero positivo (1, 2, 3,...), y cada valor de n corresponde a una energía específica diferente, E_n. La energía del átomo aumenta al incrementarse n. La energía más baja se logra cuando $n = 1$; a esto se le llama **estado basal** del átomo de hidrógeno. Los demás valores de n corresponden a **estados excitados**. Se emite luz cuando un electrón pasa de un estado de energía más alto a uno más bajo; la luz se absorbe para excitar al electrón de un estado de energía más bajo a uno más alto. La frecuencia de luz emitida o absorbida es tal que $h\nu$ iguala la diferencia de energía entre dos estados permitidos del átomo.

SECCIÓN 6.4 De Broglie propuso que todas las partículas materiales exhiben propiedades ondulatorias. Esta hipótesis sobre las **ondas de materia** se demostró de manera experimental mediante la observación de la difracción de los electrones. Un objeto tiene una longitud de onda característica que depende de su **momento**, mv: $\lambda = h/mv$. El descubrimiento de las propiedades ondulatorias del electrón dio origen al **principio de incertidumbre** de Heisenberg, el cual establece que existe un límite inherente en la precisión con la que se puede medir al mismo tiempo la posición y el momento lineal de una partícula.

SECCIÓN 6.5 En el modelo de la mecánica cuántica del átomo de hidrógeno, el comportamiento del electrón se describe mediante funciones matemáticas llamadas **funciones de onda**, identificadas con la letra griega ψ. Cada función de onda permitida tiene una energía asociada, pero respecto de la ubicación del electrón no se puede tener certeza; más bien, se habla de la probabilidad de encontrar en un punto específico del espacio al electrón, la cual está dada por la **densidad de probabilidad**, ψ^2. La distribución de **densidad electrónica** es un mapa de la probabilidad de encontrar al electrón en todos los puntos del espacio.

Las funciones de onda permitidas del átomo de hidrógeno se conocen como **orbitales atómicos**. Un orbital se describe utilizando una combinación de un entero y una letra, que corresponden a los valores de los tres números cuánticos para los orbitales. El *número cuántico principal*, n, se indica por los enteros 1, 2, 3,... Este número cuántico se relaciona de manera directa con el tamaño y la energía del orbital. El *número cuántico de momento angular*, l, se denota con las letras *s*, *p*, *d*, *f*, y así sucesivamente, que corresponden a los valores 0, 1, 2, 3,... El número cuántico l define la forma del orbital. Para un valor dado de n, l puede contener valores enteros en el intervalo de 0 hasta $(n - 1)$. El *número cuántico magnético*, m_l, se relaciona con la orientación del orbital en el espacio. Para un valor dado de l, m_l puede contener valores enteros en un intervalo de $-l$ a l, incluido el 0. Los subíndices pueden usarse para identificar las orientaciones de los orbitales. Por ejemplo, a los tres orbitales 3*p* se les designa $3p_x$, $3p_y$ y $3p_z$; los subíndices indican el eje a lo largo del cual el orbital está orientado.

Una **capa electrónica** es un conjunto de orbitales con el mismo valor de n, tal como 3*s*, 3*p* y 3*d*. En el átomo de hidrógeno todos los orbitales de una capa electrónica tienen la misma energía. Una **subcapa** es el conjunto de uno o más orbitales con los mismos valores de n y l; por ejemplo, 3*s*, 3*p* y 3*d* son cada una de las subcapas de la capa $n = 3$. Existe un orbital en una subcapa *s*, tres en una subcapa *p*, cinco en una subcapa *d*, y siete en una subcapa *f*.

SECCIÓN 6.6 Las representaciones de contorno son útiles para visualizar las formas de los orbitales. Representados de esta manera, los orbitales *s* aparecen como esferas que aumentan de tamaño conforme n aumenta. La **función probabilidad radial** nos indica la probabilidad de que el electrón se encuentre a una cierta distancia del núcleo. La función de onda para cada orbital *p* tiene dos lóbulos en lados opuestos del núcleo; los lóbulos están orientados a lo largo de los ejes *x*, *y* y *z*. Cuatro de los orbitales *d* aparecen como formas con cuatro lóbulos alrededor del núcleo; el quinto, el orbital está representado por dos lóbulos a lo

largo del eje z y una "rosquilla" en el plano xy. Las regiones en las cuales la función de onda es cero se llaman **nodos**. Hay una probabilidad cero de que el electrón se encuentre en un nodo.

SECCIÓN 6.7 En átomos polielectrónicos, las distintas subcapas de la misma capa electrónica tienen energías diferentes. Para un valor dado de n, la energía de las subcapas aumenta conforme aumenta el valor de l: $ns < np < nd < nf$. Los orbitales dentro de la misma subcapa están **degenerados**, lo que significa que tienen la misma energía.

Los electrones tienen una propiedad intrínseca llamada **espín electrónico** que está cuantizado. El **número de espín cuántico magnético**, m_s, puede tener dos posibles valores, $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, que se conciben como las dos direcciones en las que un electrón puede girar sobre un eje. El **principio de exclusión de Pauli** establece que dos electrones en el átomo no pueden tener los mismos valores para los cuatro números cuánticos n, l, m_l y m_s. Este principio establece un límite respecto al número de electrones que pueden ocupar cualquier orbital atómico; este límite es de dos electrones en cada orbital y estos difieren en el valor de m_s.

SECCIONES 6.8 Y 6.9 La **configuración electrónica** de un átomo describe cómo se distribuyen los electrones entre los orbitales del átomo. Las configuraciones electrónicas en estado basal se obtienen generalmente al colocar los electrones en los orbitales atómicos de menor energía posible con la restricción de que cada orbital debe contener no más de dos electrones. Cuando los electrones ocupan una subcapa con más de un orbital degenerado tal como la subcapa $2p$, la **regla de Hund** establece que la menor cantidad de energía se obtiene al incrementar al máximo el número de electrones con el mismo espín de electrón. Por ejemplo, en la configuración electrónica del estado basal del carbono, los dos electrones $2p$ tienen el mismo espín y deben ocupar dos orbitales $2p$ diferentes.

Los elementos en cualquier grupo dado de la tabla periódica tienen el mismo tipo de arreglo electrónico en sus capas más externas. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas de los halógenos flúor y cloro son $[He]2s^22p^5$ y $[Ne]3s^23p^5$, respectivamente. Los electrones de las capas externas son aquellos que se encuentran afuera de los orbitales ocupados por el siguiente elemento de gas noble de menor nivel. Los electrones de las capas externas que tienen que ver con los enlaces químicos son los **electrones de valencia** de un átomo; para los elementos con número atómico igual a 30 o menos, todos los electrones de la capa externa son electrones de valencia. Aquellos que no son electrones de valencia se denominan **electrones internos**.

La tabla periódica está dividida en diferentes tipos de elementos, de acuerdo con sus configuraciones electrónicas. Los elementos cuya capa más externa es una subcapa s o una p se conocen como **elementos representativos** (o de los **grupos principales**). Los metales alcalinos (grupo 1A), los halógenos (grupo 7A), y los gases nobles (grupo 8A) son elementos representativos. Los elementos cuya subcapa d comienza a llenarse se llaman **elementos de transición** (o **metales de transición**). Los elementos cuya subcapa $4f$ se está llenando se denominan **elementos lantánidos** (o **tierras raras**). Los **elementos actínidos** son aquellos cuya capa $5f$ está en proceso de llenado. Los elementos lantánidos y actínidos se conocen en conjunto como los **metales del bloque *f***. Estos elementos aparecen en dos filas de 14 elementos debajo de la parte principal de la tabla periódica. La estructura de la tabla periódica, resumida en la figura 6.30, nos permite escribir la configuración electrónica de un elemento a partir de su posición en la tabla periódica.

HABILIDADES CLAVE

- Calcular la longitud de onda de la radiación electromagnética a partir de su frecuencia, o bien, su frecuencia a partir de su longitud de onda. (Sección 6.1)
- Ordenar los tipos de radiación comunes en el espectro electromagnético de acuerdo con sus longitudes de onda o energía. (Sección 6.1)
- Explicar qué son los fotones, y ser capaz de calcular sus energías a partir de su frecuencia o su longitud de onda. (Sección 6.2)
- Explicar cómo se relaciona el espectro de líneas con el concepto de estados de energía cuantizada de los electrones en los átomos. (Sección 6.3)
- Calcular la longitud de onda de un objeto en movimiento. (Sección 6.4)
- Explicar cómo el principio de incertidumbre limita la precisión con la que podemos especificar la posición y el momento lineal de las partículas subatómicas como los electrones. (Sección 6.4)
- Relacionar los números cuánticos con el número y el tipo de orbitales, y reconocer las diferentes formas de los orbitales. (Sección 6.5)
- Interpretar la gráficas de la función de probabilidad radial para los orbitales. (Sección 6.6)
- Dibujar un diagrama de niveles de energía para los orbitales en un átomo polielectrónico y describir cómo los electrones ocupan los orbitales en estado basal de un átomo, mediante el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund. (Sección 6.8)
- Usar la tabla periódica para escribir las configuraciones electrónicas condensadas y determinar el número de electrones desapareados en un átomo. (Sección 6.9)

ECUACIONES CLAVE

- $c = \lambda\nu$ [6.1] la luz como una onda: c = velocidad de la luz (3.00×10^8 m/s), λ longitud de onda en metros, ν = frecuencia en s^{-1}
- $E = h\nu$ [6.2] la luz como una partícula (fotón): E = energía del fotón en joules, h = constante de Planck (6.626×10^{-34} J-s), ν = frecuencia en s^{-1} (misma frecuencia que la fórmula anterior)
- $\lambda = h/mv$ [6.8] la materia como una onda: λ = longitud de onda, h = constante de Planck, m = masa del objeto en kg, ν = velocidad del objeto en m/s
- $\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \dfrac{h}{4\pi}$ [6.9] el principio de incertidumbre de Heisenberg. La incertidumbre en la posición (Δx) y el momento lineal [$\Delta(mv)$] de un objeto no puede ser igual a cero; el valor más pequeño de su producto es $h/4\pi$

EJERCICIOS

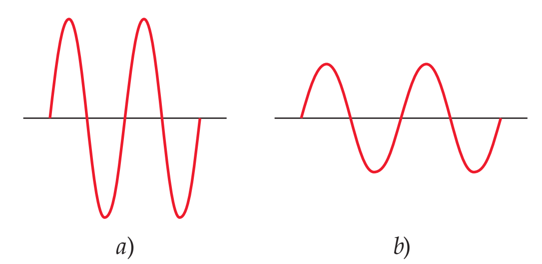
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

6.1 Considere la onda de agua que se muestra aquí. ***a***) ¿Cómo podría medir la velocidad de esta onda? ***b***) ¿Cómo determinaría su longitud de onda? ***c***) Dada la velocidad y la longitud de onda, ¿cómo podría determinar la frecuencia de la onda? ***d***) Sugiera un experimento independiente para determinar la frecuencia de la onda. [Sección 6.1]



6.2 Un conocido aparato de cocina produce radiación electromagnética con una frecuencia de 2450 MHz. Con referencia a la figura 6.4 responda lo siguiente: ***a***) Estime la longitud de onda de la radiación. ***b***) ¿La radiación producida por el aparato será visible para el ojo humano? ***c***) Si la radiación no es visible, ¿los fotones de esta radiación tendrán más o menos energía que los fotones de la luz visible? ***d***) Proponga la identidad del aparato de cocina. [Sección 6.1]

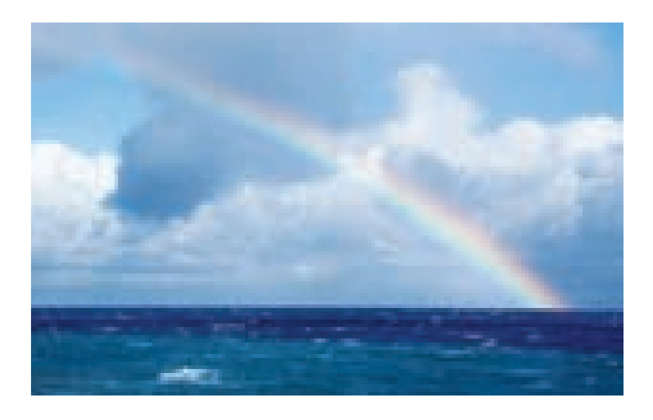
6.3 Los siguientes diagramas representan dos ondas electromagnéticas. ¿Qué onda corresponde a la radiación de alta energía? Explique. [Sección 6.2]



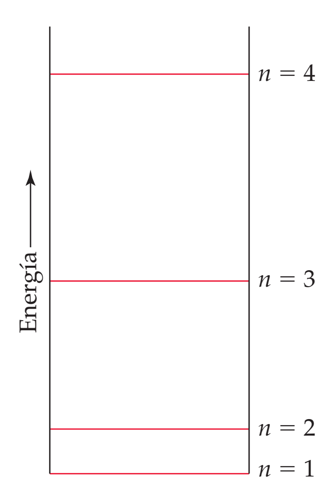
6.4 Como se muestra en la fotografía adjunta, un quemador de la estufa eléctrica en su posición más alta presenta un brillo naranja. ***a***) Cuando el quemador se ajusta a un nivel más bajo, el quemador sigue produciendo calor, pero el brillo naranja desaparece. ¿Cómo se puede explicar este hecho en relación con una de las observaciones fundamentales que dieron lugar al concepto de cuanto? ***b***) Suponga que la energía suministrada al quemador se pudiera incrementar más allá de la posición más alta de la estufa. ¿Qué observaríamos en relación con la luz visible emitida por el quemador? [Sección 6.2]



6.5 El fenómeno común del arcoíris resulta de la difracción de la luz solar a través de las gotas de lluvia. ***a***) ¿La longitud de onda aumenta o disminuye conforme la examinamos desde la banda externa hasta la interna del arcoíris? ***b***) ¿La frecuencia de la luz aumenta o disminuye si la examinamos de adentro hacia fuera? ***c***) Suponga que en lugar de luz solar utilizamos la luz visible de un tubo de descarga de hidrógeno como fuente de luz (figura 6.10). ¿Cuál cree que será el aspecto del "arcoíris del tubo de descarga de hidrógeno"? [Sección 6.3]

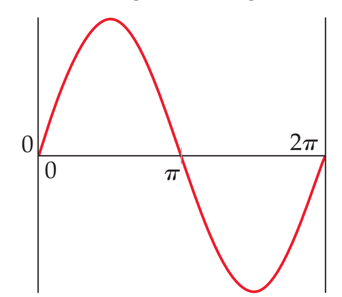


6.6 Un cierto sistema mecánico cuántico tiene los niveles de energía que aparecen en el siguiente diagrama. Los niveles de energía están ordenados mediante un solo numero cuántico n, el cual es un entero. ***a***) Según el diagrama, ¿cuáles números cuánticos están implicados en la transición que requiere más energía? ***b***) ¿Cuáles números cuánticos están implicados en la transición que requiere menos energía? ***c***) De acuerdo con el dibujo, ordene los siguientes datos de manera ascendente por longitud de onda de la luz absorbida o emitida durante la transición: **i.** de $n = 1$ a $n = 2$; **ii.** de $n = 3$ a $n = 2$; **iii.** de $n = 2$ a $n = 4$; **iv.** de $n = 3$ a $n = 1$. [Sección 6.3]

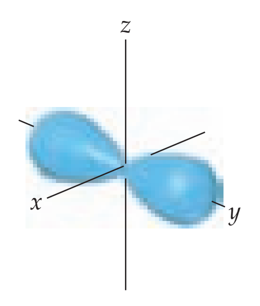


6.7 Considere la posibilidad de un sistema unidimensional ficticio con un electrón. La función de onda para el electrón, dibujada en la parte superior de la siguiente página, es $\psi(x) = \text{sen } x$ desde $x = 0$ hasta $x = 2\pi$. ***a***) Dibuje la densidad de probabilidad, $\psi^2(x)$, desde $x = 0$ hasta $x = 2\pi$. ***b***) ¿En qué valor o

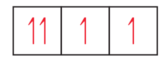
valores de x habrá una probabilidad mayor de encontrar un electrón? ***c***) ¿Cuál es la probabilidad de que el electrón se encuentre en $x = \pi$? ¿Qué es lo que se conoce como un punto en una función de onda? [Sección 6.5]



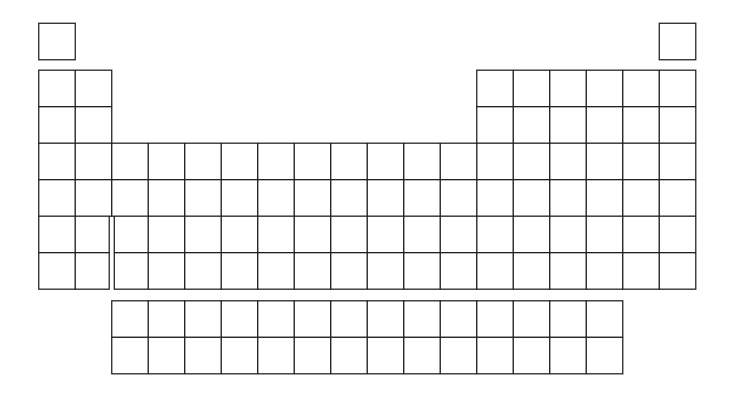
6.8 La representación de contorno de uno de los orbitales para la capa $n = 3$ de un átomo de hidrógeno se muestra a continuación. ***a***) ¿Cuál es el número cuántico l para este orbital? ***b***) ¿Cómo clasificamos este orbital? ***c***) ¿Cómo modificaría el diagrama para mostrar el orbital análogo para la capa $n = 4$? [Sección 6.6]



6.9 El siguiente dibujo muestra parte del diagrama de orbitales de un elemento. ***a***) Tal como aparece el dibujo, es *incorrecto*. ¿Por qué? ***b***) ¿Cómo corregiría el dibujo sin modificar el número de electrones? ***c***) ¿A cuál grupo dentro de la tabla periódica pertenece el elemento? [Sección 6.8]



6.10 Establezca dónde se presentan estos elementos en la tabla periódica:
a) elementos con configuración electrónica de la capa de valencia ns^2np^5
b) elementos que tienen tres electrones p desapareados
c) un elemento cuyos electrones de valencia son $4s^24p^1$
d) elementos del bloque d



NATURALEZA ONDULATORIA DE LA LUZ (sección 6.1)

6.11 ¿Cuáles son las unidades básicas del SI para ***a***) la longitud de onda de la luz, ***b***) la frecuencia de la luz, ***c***) la velocidad de la luz?

6.12 ***a***) ¿Cuál es la relación entre la longitud de onda y la frecuencia de la energía radiante? ***b***) El ozono de la atmósfera superior absorbe energía en el intervalo de 210 a 230 nm del espectro. ¿En cuál región del espectro electromagnético ocurre la radiación?

6.13 Clasifique cada uno de los siguientes enunciados como falso o verdadero. Corrija aquellos enunciados que sean falsos. ***a***) La luz visible es una forma de radiación electromagnética. ***b***) La luz ultravioleta tiene una longitud de onda mayor que la luz visible. ***c***) Los rayos X viajan más rápido que las microondas. ***d***) La radiación electromagnética y las ondas sonoras viajan a la misma velocidad.

6.14 Determine cuáles de los siguientes enunciados son falsos, y corríjalos. ***a***) La frecuencia de la radiación aumenta a medida que la longitud de onda se incrementa. ***b***) La radiación electromagnética viaja a través del vacío con una velocidad constante, sin importar la longitud de onda. ***c***) La luz infrarroja tiene frecuencias más altas que la luz visible. ***d***) El brillo de una chimenea, la energía dentro de un horno de microondas y el sonido de una sirena para niebla son formas de radiación electromagnética.

6.15 Organice los siguientes tipos de radiación electromagnética en orden ascendente de longitud de onda: infrarroja, luz verde, luz roja, ondas de radio, rayos X, luz ultravioleta.

6.16 Organice los siguientes tipos de radiación electromagnética en orden ascendente de longitud de onda: ***a***) los rayos gamma producidos por un núclido radiactivo empleado en las imágenes con fines médicos; ***b***) la radiación de una estación de radio de FM a 93.1 MHz en el selector; ***c***) una señal de una estación de radio de AM a 680 kHz en el selector; ***d***) la luz amarilla de las lámparas de vapor de sodio del alumbrado público; ***e***) la luz roja de un diodo emisor de luz, como en la pantalla de una calculadora.

6.17 ***a***) ¿Cuál es la frecuencia de radiación que tiene una longitud de onda de 10 μm, con respecto al tamaño de una bacteria? ***b***) ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación que tiene una frecuencia de $5.50 \times 10^{14}\ s^{-1}$? ***c***) ¿Las radiaciones en los incisos *a*) y *b*) serían visibles al ojo humano? ***d***) ¿Cuál es la distancia que viaja la radiación electromagnética durante 50.0 μs?

6.18 ***a***) ¿Cuál es la frecuencia de la radiación cuya longitud de onda es 5.0×10^{-5} m? ***b***) ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación que tiene una frecuencia de $2.5 \times 10^{8}\ s^{-1}$? ***c***) ¿Las radiaciones de los incisos *a*) y *b*) serían detectadas mediante un detector de rayos X? ***d***) ¿Cuál es la distancia que viaja la radiación electromagnética durante 10.5 fs?

6.19 Un láser de iones de argón emite luz a 532 nm. ¿Qué frecuencia tiene esta radiación? Utilice la figura 6.4 para predecir el color asociado con esta longitud de onda.

6.20 Es posible convertir energía radiante en energía eléctrica mediante el uso de celdas fotovoltaicas. Suponiendo una eficiencia de conversión igual, ¿cuál producirá mayor energía eléctrica por fotón: la radiación infrarroja o la ultravioleta?

ENERGÍA CUANTIZADA Y FOTONES (sección 6.2)

6.21 Si la estatura humana estuviera cuantizada en incrementos de un pie, ¿qué pasaría con la altura de un niño mientras crece?

6.22 El artículo de Einstein de 1905 sobre el efecto fotoeléctrico fue la primera aplicación importante de la hipótesis cuántica de Planck. Describa la hipótesis original de Planck, y explique cómo Einstein la utilizó en su teoría del efecto fotoeléctrico.

6.23 ***a***) Calcule la energía de un fotón de radiación electromagnética cuya frecuencia es de 6.75×10^{12} s^{-1}. ***b***) Calcule la energía de un fotón de radiación cuya longitud de onda es de 322 nm. ***c***) ¿Qué longitud de onda de radiación tienen los fotones de energía 2.87×10^{-18} J?

6.24 ***a***) Un apuntador de láser rojo emite una luz con una longitud de onda de 650 nm. ¿Cuál es la frecuencia de la luz? ***b***) ¿Cuál es la energía de uno de estos fotones? ***c***) El apuntador láser emite luz debido a la excitación de los electrones en el material (mediante una batería) desde su estado basal hasta un estado de excitación más alto. Cuando los electrones regresan a su estado basal, pierden el exceso de energía en la forma de 650 nm fotones. ¿Cuál es la diferencia de la energía entre el estado basal y el estado excitado en el material láser?

6.25 ***a***) Calcule y compare la energía de un fotón con una longitud de onda de 3.3 μm con otro cuya longitud de onda es de 0.154 nm. ***b***) Utilice la figura 6.4 para identificar la región del espectro electromagnético al cual pertenece cada uno.

6.26 Una estación de radio en AM transmite en la frecuencia de 1010 kHz, y su estación hermana en FM transmite en 98.3 MHz. Calcule y compare la energía de los fotones emitidos por estas dos estaciones de radio.

6.27 Un tipo de quemadura solar se produce por exposición a la luz UV de longitud de onda en la vecindad de 325 nm. ***a***) ¿Cuál es la energía de un fotón de esta longitud de onda? ***b***) ¿Cuál es la energía de un mol de estos fotones? ***c***) ¿Cuántos fotones hay en una ráfaga de 1.00 mJ de esta radiación? ***d***) Estos fotones UV pueden romper los enlaces químicos en la piel de un individuo causando quemaduras por exposición al sol, una forma de daño por radiación. Si la radiación de 325 nm aporta exactamente la energía necesaria para romper un enlace químico promedio en la piel, calcule la energía media de estos enlaces en kJ/mol.

6.28 La energía de la radiación se puede utilizar para romper enlaces químicos. Se requiere un mínimo de energía de 941 kJ/mol para romper un enlace nitrógeno-nitrógeno en N_2. ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación más grande que posee la energía necesaria para romper el enlace? ¿Qué tipo de radiación electromagnética es esta?

6.29 Un diodo láser emite una longitud de onda de 987 nm. ***a***) ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta radiación? ***b***) Toda su energía de salida se absorbe mediante un detector que mide una energía total de 0.52 J en un periodo de 32 s. ¿Cuántos fotones por segundo emite el láser?

6.30 Un objeto estelar emite radiación a 3.55 mm. ***a***) ¿De qué tipo de espectro electromagnético es la radiación? ***b***) Si el detector captura 3.2×10^8 fotones por segundo en su longitud de onda, ¿cuál es la energía total de los fotones detectados en una hora?

6.31 El molibdeno metálico debe absorber radiación con una frecuencia mínima de 1.09×10^{15} s^{-1} antes de que pueda emitir un electrón de su superficie mediante el efecto fotoeléctrico. ***a***) ¿Cuál es la energía mínima necesaria para emitir un electrón? ***b***) ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación que proporcionará un fotón con esta energía? ***c***) Si al molibdeno lo irradiamos con luz con una longitud de onda igual a 120 nm, ¿cuál es la energía cinética máxima posible de los electrones emitidos?

6.32 El sodio metálico requiere un fotón con una energía mínima de 4.41×10^{-19} J para emitir electrones. ***a***) ¿Cuál es la frecuencia mínima de luz necesaria para emitir electrones del sodio mediante el efecto fotoeléctrico? ***b***) ¿Cuál es la longitud de onda de esta luz? ***c***) Si el sodio se irradia con una luz de 405 nm, ¿cuál es la energía cinética máxima posible para los electrones emitidos? ***d***) ¿Cuál es el número máximo de electrones que se pueden emitir mediante una luz cuya energía total es igual a 1.00 μJ?

MODELO DE BOHR: ONDAS DE MATERIA (secciones 6.3 y 6.4)

6.33 Explique cómo la existencia del espectro de líneas es congruente con la teoría de Bohr sobre las energías cuantizadas para el electrón en el átomo de hidrógeno.

6.34 ***a***) En términos de la teoría de Bohr con respecto al átomo de hidrógeno, ¿cuál es el proceso que ocurre cuando los átomos de hidrógeno excitados emiten energía radiante de ciertas longitudes de onda, y solamente esas longitudes de onda? ***b***) Durante el movimiento del átomo de hidrógeno de su estado basal a su estado excitado, ¿se "expande" o se "contrae"?

6.35 ¿La energía se emite o se absorbe cuando ocurren las siguientes transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno: ***a***) de $n = 4$ a $n = 2$, ***b***) de una órbita de radio 2.12 Å a una de radio 8.46 Å, ***c***) un electrón se adhiere al ion H^+ y termina en la capa $n = 3$?

6.36 Indique si se absorbe o se emite energía cuando ocurren las siguientes transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno: ***a***) de $n = 2$ a $n = 6$, ***b***) de una órbita de radio 4.76 Å a una de radio 0.529 Å, ***c***) del estado $n = 6$ al $n = 9$.

6.37 ***a***) Usando la ecuación 6.5, calcule la energía de un electrón en el átomo de hidrógeno cuando $n = 2$ y cuando $n = 6$. Calcule la longitud de onda de la radiación liberada cuando el electrón se mueve de $n = 6$ a $n = 2$. ***b***) ¿Esta línea se encuentra en la región visible del espectro electromagnético? Si es así, ¿de qué color es?

6.38 ***a***) Calcule las energías de un electrón en el átomo de hidrógeno para $n = 1$ y para $n = \infty$. De acuerdo con Bohr, ¿cuánta energía se requiere para mover un electrón completamente fuera del átomo (de $n = 1$ a $n = \infty$)? Escriba su respuesta en kJ/mol. ***b***) La energía para el proceso $H + \text{energía} \longrightarrow H^+ + e^-$ se conoce como energía de ionización del hidrógeno. El valor de la energía de ionización del hidrógeno determinado experimentalmente es 1310 kJ/mol. ¿Cómo se compara esto con su cálculo?

6.39 Todas las líneas de emisión visibles observadas por Balmer implicaban a $n_f = 2$. ***a***) Explique por qué solo se observaron en la región visible del espectro electromagnético las líneas con $n_f = 2$. ***b***) Calcule las longitudes de onda de las tres primeras líneas en la serie de Balmer (aquellas para las que $n_i = 3$, 4 y 5) e identifique estas líneas en el espectro de emisión que aparece en la figura 6.11.

6.40 Las series de Lyman de las líneas de emisión del átomo de hidrógeno son aquellas en las cuales $n_f = 1$. ***a***) Determine la región del espectro electromagnético en la que se pueden observar las líneas de la serie de Lyman. ***b***) Calcule las longitudes de onda de las tres primeras líneas en la serie de Lyman (aquellas para las cuales $n_i = 2$, 3 y 4).

6.41 Una de las líneas de emisión del átomo de hidrógeno tiene una longitud de onda de 93.8 nm. ***a***) ¿En qué región del espectro

electromagnético se encuentra esta emisión? ***b***) Determine los valores inicial y final de *n* asociados con esta emisión.

6.42 El átomo de hidrógeno puede absorber luz con una longitud de onda de 2626 nm. ***a***) ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta absorción? ***b***) Determine los valores inicial y final de *n* asociados con esta absorción.

6.43 Utilice la relación de De Broglie para determinar las longitudes de onda de los siguientes objetos: ***a***) una persona de 85 kg que esquía a 50 km/h, ***b***) una bala de 10.0 g disparada a 250 m/s, ***c***) un átomo de litio que se mueve a 2.5×10^5 m/s, ***d***) una molécula de ozono (O_3) en la atmósfera superior que se mueve a 550 m/s.

6.44 Entre las partículas subatómicas elementales en física se encuentra el muón, el cual decae a los pocos nanosegundos después de su formación. El muón tiene una masa en reposo 206.8 veces la de un electrón. Calcule la longitud de onda de De Broglie asociada con un muón que viaja a una velocidad de 8.85×10^5 cm/s.

6.45 La difracción de un neutrón es una técnica importante para determinar la estructura de las moléculas. Calcule la velocidad necesaria de un neutrón para lograr una longitud de onda de 0.955 Å. (Consulte la contraportada interior del libro para conocer la masa del neutrón).

6.46 El microscopio electrónico se utiliza con mucha frecuencia para obtener imágenes sumamente amplificadas de materiales biológicos y de otros tipos. Cuando un electrón se acelera a través de una diferencia de potencial particular, logra una velocidad de 8.95×10^6 m/s. ¿Cuál es la longitud de onda característica de este electrón? ¿Se puede comparar la longitud de onda con el tamaño de los átomos?

6.47 Con base en el principio de incertidumbre de Heisenberg, calcule la incertidumbre de la posición de ***a***) un mosquito de 1.50 mg que se desplaza con una velocidad de 1.40 m/s si la velocidad oscila en un intervalo de ± 0.01 m/s; ***b***) un protón que se mueve a una velocidad de $(5.00 \pm 0.01) \times 10^4$ m/s. (La masa de un protón se especifica en la tabla de constantes fundamentales en la tercera de forros del libro).

6.48 Calcule la incertidumbre en la posición de ***a***) un electrón que se mueve con una velocidad de $(3.00 \pm 0.01) \times 10^5$ m/s, ***b***) un neutrón que se mueve con la misma velocidad. (Las masas de un electrón y un neutrón se especifican en la tabla de constantes fundamentales en la tercera de forros del libro). ***c***) ¿Cuáles son las implicaciones de estos cálculos para nuestro modelo del átomo?

MECÁNICA CUÁNTICA Y ORBITALES ATÓMICOS (secciones 6.5 y 6.6)

6.49 ***a***) ¿Por qué el modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno no cumple el principio de incertidumbre? ***b***) ¿De qué manera la descripción del electrón con base en una función de onda es congruente con la hipótesis de De Broglie? ***c***) ¿Qué significa el término *densidad de probabilidad*? Dada la función de onda, ¿cómo podemos encontrar la densidad de probabilidad de un punto determinado en el espacio?

6.50 ***a***) De acuerdo con el modelo de Bohr, un electrón en estado basal de un átomo de hidrógeno da vuelta alrededor del núcleo con un radio específico de 0.53 Å. En la descripción de la mecánica cuántica del átomo de hidrógeno, la distancia más probable del electrón al núcleo es de 0.53 Å. ¿Por qué son diferentes estos dos enunciados? ***b***) ¿Por qué el uso de la ecuación de onda de Schrödinger para describir la ubicación de una partícula es muy diferente de la descripción obtenida a partir de la física clásica? ***c***) En la descripción de un electrón según la mecánica cuántica, ¿cuál es el significado físico del cuadrado de la función de onda, ψ^2?

6.51 ***a***) Para $n = 4$, ¿cuáles son los valores posibles de l? ***b***) Para $l = 2$, ¿cuáles son los valores posibles de m_l? ***c***) Si m_l es igual a 2, ¿cuáles son los valores posibles de l?

6.52 ¿Cuántos valores posibles existen para l y m_l cuando ***a***) $n = 3$; ***b***) $n = 5$?

6.53 Escriba los valores numéricos de n y l que corresponden a cada una de las siguientes designaciones de orbitales: ***a***) 3*p*, ***b***) 2*s*, ***c***) 4*f*, ***d***) 5*d*.

6.54 Escriba el valor de n, l y m_l para ***a***) cada orbital en la subcapa 2*p*, ***b***) cada orbital en la subcapa 5*d*.

6.55 ¿Cuál de los siguientes casos representa una combinación imposible de n y l? ***a***) 1*p*, ***b***) 4*s*, ***c***) 5*f*, ***d***) 2*d*.

6.56 En la tabla que aparece a continuación, escriba el orbital que corresponde al número cuántico. No se preocupe por los subíndices *x*, *y*, *z*. Si no están permitidos los números cuánticos, escriba "no permitido".

n	l	m_l	Orbital
2	1	−1	2*p* (ejemplo)
1	0	0	
3	−3	2	
3	2	−2	
2	0	−1	
0	0	0	
4	2	1	
5	3	0	

6.57 Dibuje la forma y orientación de los siguientes tipos de orbitales: ***a***) *s*, ***b***) p_z, ***c***) d_{xy}.

6.58 Dibuje la forma y orientación de los siguientes tipos de orbitales: ***a***) p_x, ***b***) d_{z^2}, ***c***) $d_{x^2-y^2}$.

6.59 ***a***) ¿Cuáles son las similitudes y diferencias entre los orbitales 1*s* y 2*s* para el átomo de hidrógeno? ***b***) ¿En qué sentido el orbital 2*p* tiene carácter direccional? Compare las características "direccionales" de los orbitales p_x y $d_{x^2-y^2}$. (Es decir, ¿en qué dirección o región del espacio se concentra la densidad electrónica?). ***c***) ¿Qué puede decir con respecto a la distancia promedio desde el núcleo de un electrón en un orbital 2*s* al compararlo con el orbital 3*s*? ***d***) Para el átomo de hidrógeno, elabore una lista de los siguientes orbitales en orden creciente de energía (es decir, primero los más estables): 4*f*, 6*s*, 3*d*, 1*s*, 2*p*.

6.60 ***a***) Con respecto a la figura 6.18, ¿cuál es la relación entre el número de nodos en un orbital *s* y el valor del número cuántico principal? ***b***) Identifique el número de nodos; es decir, identifique los lugares donde la densidad electrónica es cero, en el orbital $2p_x$; en el orbital 3*s*. ***c***) ¿Qué información se obtiene de las funciones de probabilidad radial de la figura 6.18? ***d***) Para el átomo de hidrógeno, elabore una lista de los siguientes orbitales en orden ascendente de energía: 3*s*, 2*s*, 2*p*, 5*s*, 4*d*.

ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS Y CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS (secciones 6.7–6.9)

6.61 Para un valor dado del número cuántico principal, *n*, ¿cómo varía la energía de las subcapas *s*, *p*, *d* y *f* para ***a***) el hidrógeno, ***b***) un átomo polielectrónico?

6.62 ***a***) La distancia promedio desde el núcleo de un electrón en 3*s* en un átomo de cloro es más pequeña que aquella para un electrón en 3*p*. Según este hecho, ¿cuál es el orbital de mayor energía? ***b***) ¿Se requerirá más o menos energía para eliminar un electrón en 3*s* en el átomo de cloro, en comparación con el electrón en 2*p*? Explique su respuesta.

6.63 ***a***) ¿Qué evidencia experimental existe para comprobar que el electrón tiene un "espín"? ***b***) Dibuje un diagrama de niveles de energía que muestre las posiciones energéticas relativas de un orbital 1*s* y un orbital 2*s*. Coloque dos electrones en el orbital 1*s*. ***c***) Dibuje una flecha que muestre la excitación de un electrón desde el orbital 1*s* al orbital 2*s*.

6.64 ***a***) Enuncie el principio de exclusión de Pauli en sus propias palabras. ***b***) El principio de exclusión de Pauli es, de manera importante, la clave para comprender la tabla periódica. Explique por qué.

6.65 ¿Cuál es el número máximo de electrones que pueden ocupar cada una de las siguientes subcapas: ***a***) 3*p*, ***b***) 5*d*, ***c***) 2*s*, ***d***) 4*f*?

6.66 Cuál es el número máximo de electrones en un átomo que pueden tener los siguientes números cuánticos: ***a***) $n = 2, m_s = -\frac{1}{2}$, ***b***) $n = 5, l = 3$; ***c***) $n = 4, l = 3, m_l = -3$; ***d***) $n = 4, l = 0, m_l = 0$?

6.67 ***a***) ¿Qué son los "electrones de valencia"? ***b***) ¿Qué son los "electrones internos"? ***c***) ¿Qué representa cada cuadro en el diagrama de orbitales? ***d***) ¿Qué cantidad está representada por las medias flechas en el diagrama de orbitales?

6.68 Para cada elemento, cuente el número de electrones de valencia, electrones internos y electrones desapareados en el estado basal: ***a***) carbono, ***b***) fósforo, ***c***) neón.

6.69 Escriba las configuraciones electrónicas condensadas para los siguientes átomos utilizando las abreviaturas adecuadas para gases nobles: ***a***) Cs, ***b***) Ni, ***c***) Se, ***d***) Cd, ***e***) U, ***f***) Pb.

6.70 Escriba las configuraciones electrónicas condensadas para los siguientes átomos, e indique cuántos electrones desapareados contiene cada uno: ***a***) Mg, ***b***) Ge, ***c***) Br, ***d***) V, ***e***) Y, ***f***) Lu.

6.71 Identifique el elemento específico que corresponde a cada una de las siguientes configuraciones electrónicas e indique el número de electrones desapareados: ***a***) $1s^22s^2$, ***b***) $1s^22s^22p^4$, ***c***) $[Ar]4s^13d^5$, ***d***) $[Kr]5s^24d^{10}5p^4$.

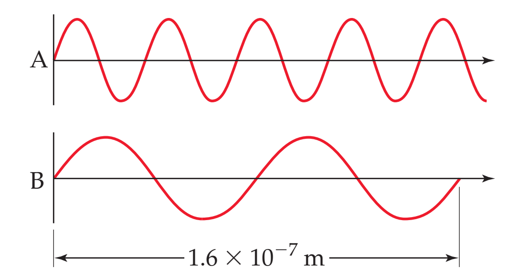
6.72 Identifique el grupo de elementos que corresponde a cada una de las siguientes configuraciones electrónicas generales e indique el número de electrones desapareados:
a) [gas noble] ns^2np^5
b) [gas noble] $ns^2(n-1)d^2$
c) [gas noble] $ns^2(n-1)d^{10}np^1$
d) [gas noble] $ns^2(n-2)f^6$

6.73 ¿Qué está incorrecto en las siguientes configuraciones electrónicas de los átomos en sus estados basales? ***a***) $1s^22s^23s^1$, ***b***) $[Ne]2s^22p^3$, ***c***) $[Ne]3s^23d^5$.

6.74 Las siguientes configuraciones electrónicas representan estados excitados. Identifique el elemento y escriba su configuración electrónica condensada en su estado basal. ***a***) $1s^22s^23p^24p^1$, ***b***) $[Ar]3d^{10}4s^14p^45s^1$, ***c***) $[Kr]4d^65s^25p^1$.

EJERCICIOS ADICIONALES

6.75 Considere las dos ondas que aparecen a continuación, las cuales representan dos radiaciones electromagnéticas.
a) ¿Cuál es la longitud de onda de la onda A y de la onda B?
b) ¿Cuál es la frecuencia de la onda A y de la onda B?
c) Identifique las regiones del espectro electromagnético a las cuales pertenecen A y B.



6.76 Si usted pone 120 volts de electricidad a través de una salmuera, la salmuera ahumaría y comenzaría a brillar de color amarillo anaranjado. Se emite luz porque los iones sodio en la salmuera se excitan; su retorno al estado basal da como resultado la emisión de luz. ***a***) La longitud de onda de esta luz emitida es 589 nm. Calcule su frecuencia. ***b***) ¿Cuál es la energía de 0.10 moles de estos fotones? ***c***) Calcule la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado basal para el ion sodio. ***d***) Si se empapó la salmuera durante mucho tiempo en una solución de sal diferente, como el cloruro de estroncio, ¿todavía observa la emisión de luz de 589 nm? ¿Por qué?

6.77 Ciertos elementos, al quemarse, emiten luz a una longitud de onda específica. En el pasado, los químicos utilizaron las longitudes de onda de dichas emisiones para determinar si algunos elementos específicos estaban o no presentes en una muestra. Las longitudes de onda características de algunos elementos se dan en la siguiente tabla:

Ag	328.1 nm	Fe	372.0 nm
Au	267.6 nm	K	404.7 nm
Ba	455.4 nm	Mg	285.2 nm
Ca	422.7 nm	Na	589.6 nm
Cu	324.8 nm	Ni	341.5 nm

a) Determine qué elementos emiten radiación en la región visible del espectro. ***b***) ¿Qué elemento emite fotones con mayor energía? ¿Y con menor energía? ***c***) Al arder, una muestra de una sustancia desconocida emite luz con una frecuencia de $6.59 \times 10^{14} s^{-1}$. ¿Cuál de los elementos anteriores podría encontrarse en la muestra?

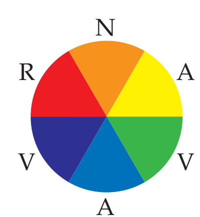
6.78 En junio de 2004, el módulo espacial Cassini-Huygens comenzó a orbitar Saturno y a transmitir imágenes a la Tierra. La distancia más cercana entre Saturno y la Tierra es de 746 millones de millas. ¿Cuál es el tiempo mínimo que toma a las señales transmitidas viajar desde el módulo espacial hasta la Tierra?

6.79 Los rayos del Sol que provocan el bronceado y las quemaduras en la piel se encuentran en la región ultravioleta del espectro

electromagnético. Estos rayos están clasificados por longitud de onda. La denominada radiación UV-A tiene longitudes de onda que van de 320 a 380 nm, mientras que la radiación UV-B tiene longitudes de onda que van de los 290 a 320 nm. ***a***) Calcule la frecuencia de la luz que tiene una longitud de onda de 320 nm. ***b***) Calcule la energía de un mol de 320 nm fotones. ***c***) ¿Cuáles tienen mayor energía, los fotones de radiación UV-A o los fotones de radiación UV-B? ***d***) La radiación solar UV-B se considera una causa principal de las quemaduras en los humanos, más que la radiación UV-A. ¿Es congruente esta observación con su respuesta del inciso *c*)?

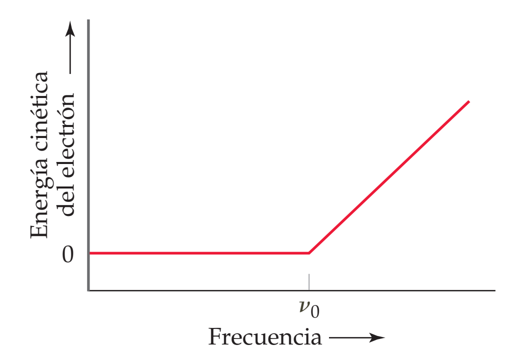
6.80 El watt es la unidad de potencia derivada del SI, y la potencia se define como la medida de la energía por unidad de tiempo: 1 W = 1 J/s. Un láser semiconductor de un reproductor de CD tiene una longitud de onda de 780 nm y un nivel de potencia de 0.10 mW. ¿Cuántos fotones inciden en la superficie del CD durante la reproducción de un CD de 69 minutos de duración?

6.81 Los carotenoides son pigmentos amarillos, naranjas y rojos sintetizados por las plantas. El color observado de un objeto no es el color de luz que absorbe, sino más bien el color complementario, como se describe por el diagrama circular con colores, tal como la que se muestra aquí. En este diagrama, los colores complementarios están uno frente al otro. ***a***) Con base en el diagrama, ¿qué color se absorbe principalmente si una planta es de color naranja? ***b***) Si un carotenoide en particular absorbe fotones a 455 nm, ¿cuál es la energía del fotón?

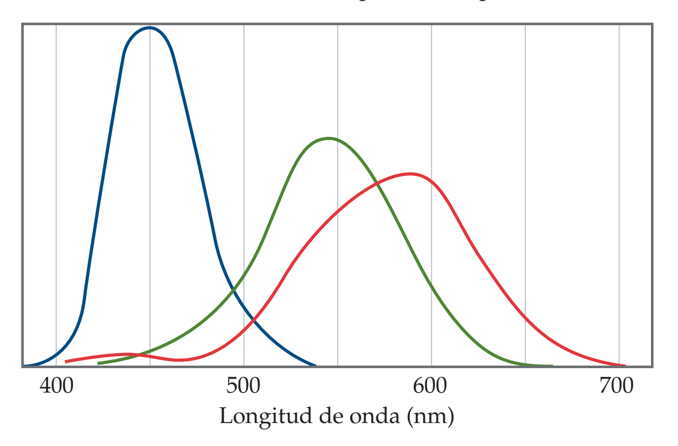


6.82 Una fotocelda es un dispositivo utilizado para medir la intensidad de la luz. En cierto experimento, cuando una luz con longitud de onda de 630 nm se dirige hacia la fotocelda, los electrones se emiten a una velocidad de 2.6×10^{-12} C/s (coulombs por segundo). Suponga que cada fotón que incide sobre la fotocelda emite un electrón. ¿Cuántos fotones por segundo inciden en la fotocelda? ¿Cuánta energía por segundo absorbe la fotocelda?

6.83 En un experimento para estudiar el efecto fotoeléctrico, un científico mide la energía cinética de los electrones emitidos como una función de la frecuencia de la radiación que incide sobre una superficie metálica. El científico obtiene la siguiente gráfica: el punto marcado como "ν_0" corresponde a la luz con una longitud de onda de 680 nm. ***a***) ¿Cuál es el valor de ν_0 en s^{-1}? ***b***) ¿Cuál es el valor de la función trabajo del metal en unidades de kJ/mol de los electrones emitidos? ***c***) ¿Qué sucede cuando el metal es irradiado con una luz con frecuencia menor que ν_0? ***d***) Observe que cuando la frecuencia de la luz es mayor que ν_0, la gráfica muestra una línea recta con una pendiente diferente de cero. ¿Por qué es este el caso? ***e***) ¿Podría determinar la pendiente del segmento de recta explicado en el inciso *d*)? Explique su respuesta.



6.84 La retina humana tiene tres tipos de conos receptores, cada uno sensible en diferentes intervalos de longitudes de onda de la luz visible, como se muestra en esta figura (los colores simplemente tienen la función de diferenciar las tres curvas; no indican los colores reales representados por cada curva):



a) Calcule la energía de los fotones, para cada tipo de cono, asociada con el máximo de cada una de las curvas de la figura. ***b***) El color del cielo se debe a la dispersión de la luz solar por las moléculas de la atmósfera. Lord Rayleigh fue uno de los primeros en estudiar la dispersión de este tipo. Mostró que la cantidad de dispersión para partículas muy pequeñas, tales como las moléculas, es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda. Estime la relación entre la eficiencia de dispersión de la luz en la longitud de onda correspondiente al máximo de la curva de los conos "azules", en comparación con la de los conos "verdes". ***c***) Explique por qué el cielo se ve azul a pesar de que todas las longitudes de onda de la luz solar están dispersas por la atmósfera.

6.85 A la serie de líneas de emisión del átomo de hidrógeno para la cual $n_f = 3$ se le conoce como *serie de Paschen*. ***a***) Determine la región del espectro electromagnético en la cual se observan las líneas de la serie de Paschen. ***b***) Calcule las longitudes de onda de las primeras tres líneas en la serie de Paschen, aquellas con $n_i = 4, 5$ y 6.

6.86 Cuando examinamos el espectro de luz del Sol en alta resolución en un experimento similar al que aparece en la figura 6.9, las líneas oscuras son evidentes. Estas se llaman líneas de Fraunhofer, en honor del científico que las estudió ampliamente en los primeros años del siglo XIX. Se han identificado alrededor de 25,000 líneas en el espectro solar, que van desde 2950 a 10,000 Å. Las líneas de Fraunhofer se atribuyen a la absorción de ciertas longitudes de onda de la luz "blanca" del Sol mediante elementos gaseosos en la atmósfera solar. ***a***) Describa el proceso que provoca la absorción de longitudes de onda de luz específicas del espectro solar. ***b***) Para determinar qué líneas de Fraunhofer pertenecen a un elemento dado, digamos, el neón, ¿qué experimentos podrían llevar a cabo los científicos aquí en la Tierra?

[6.87] El modelo de Bohr se puede utilizar para iones similares a los del hidrógeno (los iones que solo tienen un electrón, tal como el He^+ y el Li^{2+}). ***a***) ¿Por qué el modelo de Bohr es aplicable a los iones He^+ pero no a los átomos neutros de He? ***b***) Las energías en estado basal del H, He^+ y Li^{2+} aparecen tabuladas como sigue:

Átomo o ion	**H**	**He^+**	**Li^{2+}**
Energía en estado basal	-2.18×10^{-18} J	-8.72×10^{-18} J	-1.96×10^{-17} J

Examinando estos números, proponga una relación entre la energía en estado basal de los sistemas como los del hidrógeno y la carga nuclear, *Z*. ***c***) Utilice la relación que obtuvo en el inciso *b*) para predecir la energía en estado basal del ion C^{5+}.

[6.88] Un electrón se acelera a través de una diferencia de potencial hasta lograr una energía cinética de 18.6 keV. ¿Cuál es su longitud de onda característica? [*Sugerencia:* Recuerde que la energía cinética de un objeto en movimiento es $E = \frac{1}{2}mv^2$, donde *m* es la masa del objeto y *v* es su velocidad].

6.89 En la serie de televisión *Viaje a las estrellas*, el rayo teletransportador es un dispositivo que se utiliza para transportar gente desde la nave *Enterprise* hacia otro lugar, como la superficie de un planeta. Los escritores del programa colocaron un "compensador de Heisenberg" dentro del mecanismo del rayo teletransportador. Explique por qué dicho compensador (el cual es completamente ficticio) sería necesario para evitar el principio de incertidumbre de Heisenberg.

6.90 ¿Cuál de los números cuánticos es el que domina? ***a***) La forma de un orbital, ***b***) la energía en un orbital, ***c***) las propiedades de espín del electrón, ***d***) la orientación espacial del orbital.

[6.91] Considere el análisis de las funciones de probabilidad radial en "Una mirada de cerca" de la sección 6.6. ***a***) ¿Cuál es la diferencia entre la densidad de probabilidad como función de *r* y la función de probabilidad radial como función de *r*? ***b***) ¿Cuál es la importancia del término $4\pi r^2$ en las funciones de probabilidad radial para los orbitales *s*? ***c***) De acuerdo con las figuras 6.18 y 6.21, elabore los diagramas con la forma que cree que tendrían la densidad de probabilidad como función de *r* y la función de probabilidad radial para el orbital 4*s* del átomo de hidrógeno.

[6.92] Para los orbitales que son simétricos pero no esféricos, las representaciones de contorno (como las de las figuras 6.22 y 6.23) sugieren dónde existen planos nodales (es decir, dónde es igual a cero la densidad electrónica). Por ejemplo, el orbital p_x tiene un nodo cada vez que $x = 0$. Esta ecuación se satisface en todos los puntos en el plano *yz*, así que a este plano se le llama plano nodal del orbital p_x. ***a***) Determine el plano nodal del orbital p_z. ***b***) ¿Cuáles son los dos planos nodales del orbital d_{xy}? ¿Cuáles son los dos planos nodales del orbital $d_{x^2-y^2}$?

[6.93] El recuadro "La química y la vida" de la sección 6.7 describe las técnicas llamadas RMN e IRM. ***a***) Por lo general, los instrumentos para obtener los datos de IRM se especifican con una frecuencia, como 600 MHz. ¿Por qué supone usted que esta denominación es relevante para el experimento? ***b***) ¿Cuál es el valor de ΔE en la figura 6.27 que correspondería a la absorción de un fotón de radiación con frecuencia de 450 MHz? ***c***) En general, cuanto más fuerte es el campo magnético, mayor es la información que obtenemos de una RMN o IRM. ¿Por qué supone que este es el caso?

6.94 Suponga que el número cuántico de espín, m_s, pudiera tener *tres* valores permitidos, en lugar de dos. ¿Cómo afectaría esto al número de elementos en la primeras cuatro filas de la tabla periódica?

6.95 Usando la tabla periódica como guía, escriba la configuración electrónica condensada para los siguientes átomos: ***a***) Si, ***b***) Zn, ***c***) Zr, ***d***) Sn, ***e***) Ba, ***f***) Tl.

6.96 Los científicos han especulado que el elemento 126 pudiera tener una estabilidad moderada, lo que haría posible su síntesis y caracterización. Prediga cuál podría ser la configuración electrónica condensada para este elemento.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

6.97 Los hornos de microondas utilizan la radiación de microondas para calentar los alimentos. La energía de las microondas es absorbida por las moléculas de agua de los alimentos, y después se transfiere a los demás componentes de los alimentos. ***a***) Suponga que la radiación por microondas tiene una longitud de onda de 11.2 cm. ¿Cuántos fotones son necesarios para calentar 200 mL de café de 23 a 60 °C? ***b***) Suponga que la potencia de las microondas es de 900 W (1 Watt = 1 joule-segundo). ¿Por cuánto tiempo tendría que calentar el café en el caso del inciso *a*)?

6.98 La capa de ozono (O_3) estratosférica ayuda a protegernos de la dañina radiación ultravioleta. Esto lo hace al absorber la luz ultravioleta y al separarse en moléculas de O_2 y un átomo de oxígeno, un proceso conocido como fotodisociación.

$$O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g)$$

Con base en los datos del apéndice C, calcule el cambio de entalpía para esta reacción. ¿Cuál es la longitud de onda máxima que puede tener un fotón si debe poseer energía suficiente para provocar una disociación? ¿En qué región del espectro se encuentra esta longitud de onda?

6.99 El descubrimiento del hafnio, el elemento número 72, originó un polémico episodio en la historia de la química. G. Urbain, un químico francés, declaró en 1911 haber aislado el elemento 72 a partir de una muestra de compuestos de tierras raras (elementos 58 a 71). Sin embargo, Niels Bohr creía que era más probable encontrar el hafnio mediante circonio, que a través de tierras raras. Mientras trabajaban en el laboratorio de Bohr en Copenhague, D. Coster y G. von Hevesy, demostraron en

1922 que el elemento 72 estaba presente en una muestra de circón de Noruega, una mena de circonio. (El nombre hafnio proviene del nombre en latín de Copenhague, *Hafnia*). ***a***) ¿Cómo utilizaría los argumentos de la configuración electrónica para justificar la predicción de Bohr? ***b***) El circonio, vecino del hafnio en el grupo 4B, se puede producir como un metal mediante la reducción del $ZrCl_4$ sólido con sodio metálico fundido. Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. ¿Es esta una reacción óxido-reducción? Si es así, ¿qué se reduce y qué se oxida? ***c***) El dióxido de circonio sólido, ZrO_2, reacciona con gas cloro en presencia de carbono. Los productos de la reacción son $ZrCl_4$ y dos gases, CO_2 y CO, a una razón 1:2. Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. Comenzando con una muestra de 55.4 g de ZrO_2, calcule la masa de $ZrCl_4$ que se forma, suponiendo que el ZrO_2 es el reactivo limitante y que el rendimiento es del 100%. ***d***) Utilizando sus configuraciones electrónicas, explique el hecho de que el Zr y el Hf forman cloruros MCl_4 y óxidos MO_2.

6.100 ***a***) Explique la formación de las siguientes series de óxidos en términos de las configuraciones electrónicas de los elementos y el análisis de los compuestos iónicos de la sección 2.7: K_2O, CaO, Sc_2O_3, TiO_2, V_2O_5, CrO_3. ***b***) Nombre estos óxidos. ***c***) Considere los óxidos metálicos cuyas entalpías de formación (en kJ mol^{-1}) se presentan a continuación.

Óxido	$K_2O(s)$	$CaO(s)$	$TiO_2(s)$	$V_2O_5(s)$
ΔH_f°	−363.2	−635.1	−938.7	−1550.6

Calcule los cambios de entalpía en la siguiente reacción general para cada caso:

$$M_nO_m(s) + H_2(g) \longrightarrow nM(s) + mH_2O(g)$$

(Necesitará escribir una ecuación balanceada para cada caso, y después calcular ΔH°. ***d***) Según los datos, estime un valor de ΔH_f° para el $Sc_2O_3(s)$.

6.101 Los primeros 25 años del siglo XX fueron trascendentales para que los científicos modificaran rápidamente su manera de entender la naturaleza de la materia. ***a***) ¿De qué forma los experimentos de Rutherford sobre la dispersión de partículas α con una laminilla de oro facilitaron el camino para la teoría del átomo de hidrógeno de Bohr? ***b***) ¿De qué manera la hipótesis de De Broglie, cuando se aplica a los electrones, es congruente con la conclusión de J. J. Thomson de que el electrón tiene masa? ¿En qué sentido es congruente con las propuestas anteriores al trabajo de Thomson, de que los rayos catódicos son un fenómeno ondulatorio?

[6.102] Los dos isótopos más comunes del uranio son ^{235}U y ^{238}U. ***a***) Compare el número de protones, el número de electrones y el número de neutrones en los átomos de estos dos isótopos. ***b***) Utilizando la tabla periódica que aparece en la segunda de forros del libro, escriba la configuración electrónica para el átomo de U. ***c***) Compare su respuesta con la del inciso *b*) con la configuración electrónica que se presenta en la figura 6.31. ¿Cómo explica las diferencias entre estas dos configuraciones electrónicas? ***d***) El ^{238}U experimenta un decaimiento radiactivo a ^{234}Th. ¿Cuántos protones, electrones y neutrones gana o pierde el átomo de ^{238}U durante este proceso? ***e***) Revise la configuración electrónica del Th en la figura 6.31. ¿Le sorprende lo que encontró? Explique su respuesta.

6.103 Imagine que la luz solar incide sobre tres áreas de forma cuadrada. Una es de un material inerte de color negro. La segunda es una superficie de celda fotovoltaica, que convierte la energía radiante en electricidad. La tercera es un área sobre una hoja de árbol verde. Dibuje diagramas que muestren la conversión de energía en cada caso, utilizando la figura 5.9 como modelo. ¿Cómo se relacionan estos tres ejemplos con el concepto de las fuentes de energía sostenibles?

A CONTINUACIÓN...

7.1 DESARROLLO DE LA TABLA PERIÓDICA
Comenzaremos con una breve historia sobre la tabla periódica.

7.2 CARGA NUCLEAR EFECTIVA
Exploraremos las diversas propiedades de los átomos que dependen tanto de la atracción neta de los electrones externos hacia el núcleo, como de la distancia promedio entre estos electrones y el núcleo. La carga positiva neta del núcleo que experimentan los electrones externos se conoce como *carga nuclear efectiva*.

7.3 TAMAÑOS DE LOS ÁTOMOS Y DE LOS IONES
Analizaremos los tamaños relativos de los átomos y de los iones, los cuales siguen tendencias que se relacionan con su posición en la tabla periódica.

7.4 ENERGÍA DE IONIZACIÓN
Estudiaremos la energía de ionización necesaria para separar uno o más electrones de un átomo. Las tendencias periódicas en la energía de ionización dependen de las variaciones en la carga nuclear efectiva y del radio atómico.



Diodos emisores de luz, LED.

7.5 AFINIDADES ELECTRÓNICAS
Analizaremos las tendencias periódicas en la energía liberada cuando se añade un electrón a un átomo.

7.6 METALES, NO METALES Y METALOIDES
Aprenderemos que las propiedades físicas y químicas de los metales y no metales son claramente distintas, lo que se explica por las características fundamentales de los átomos que tratamos en las secciones anteriores de este capítulo, en particular, en la sección que analiza la energía de ionización. Los metaloides tienen propiedades intermedias entre los metales y los no metales.

7.7 TENDENCIAS PARA LOS METALES DE LOS GRUPOS 1A Y 2A
Examinaremos algunas tendencias periódicas en la química de los metales de los grupos 1A y 2A.

7.8 TENDENCIAS DE NO METALES SELECCIONADOS
Estudiaremos algunas tendencias periódicas de la química del hidrógeno, así como de los grupos 6A, 7A y 8A.

PROPIEDADES PERIÓDICAS DE LOS ELEMENTOS

LOS COLORES BRILLANTES DE diodos emisores de luz (LED) provienen de la composición de los materiales de los que están hechos. Los LED que se muestran aquí están compuestos de galio y aluminio, mezclados con nitrógeno, fósforo y arsénico. GaN, GaP y GaAs pueden formar disoluciones sólidas entre ellos y con AlN, AlP y AlAs; la composición de cada disolución determina la longitud de onda la luz emitida por un LED dado. Ya que estos elementos se encuentran en los grupos 3A y 5A, se dice que los LED se componen de materiales “3-5”.

Como vimos en el capítulo 6, la naturaleza periódica de la tabla surge de la repetición de patrones en las configuraciones electrónicas de los elementos. Los elementos que se encuentran en la misma columna de la tabla tienen el mismo número de electrones en sus **orbitales de valencia**, que son los orbitales ocupados donde se encuentran los electrones implicados en un enlace. Por ejemplo, O([He]$2s^2 2p^4$) y S([Ne]$3s^2 3p^4$) son miembros del grupo 6A. La similitud de la distribución electrónica en sus orbitales de valencia *s* y *p* da lugar a semejanzas en las propiedades de estos dos elementos. Sin embargo, cuando comparamos al elemento O con el elemento S, es evidente que también tienen diferencias; la primordial es que el oxígeno (molécula diatómica) es un gas incoloro a temperatura ambiente, mientras que el azufre es un sólido amarillo. Una de las diferencias más importantes es que los electrones externos del O se encuentran en la segunda capa, mientras que los del S se ubican en la tercera. Así, las configuraciones electrónicas pueden utilizarse para explicar tanto las diferencias como las similitudes de las propiedades de los elementos.

En este capítulo analizamos cómo cambian algunas de las propiedades importantes de los elementos conforme nos movemos a lo largo (de izquierda a derecha) en una fila (periodo) o hacia abajo en una columna (grupo o familia) de la tabla periódica. En muchos casos, las tendencias dentro de una fila o columna nos permiten predecir las propiedades físicas y químicas de los elementos.

7.1 | DESARROLLO DE LA TABLA PERIÓDICA

El descubrimiento de los elementos químicos ha sido un proceso continuo desde la antigüedad (▼ **FIGURA 7.1**). Ciertos elementos, como el oro (Au), están presentes en la naturaleza en forma elemental, por lo que fueron descubiertos hace miles de años. En cambio, algunos elementos, como el tecnecio (Tc), son radiactivos e intrínsecamente inestables. Los conocemos debido a la tecnología que se desarrolló durante el siglo XX.

La mayoría de los elementos, aunque son estables, forman compuestos con facilidad y, por consiguiente, no se encuentran en la naturaleza en su forma elemental. Por ello, durante siglos los científicos no supieron de su existencia. A principios del siglo XIX, los avances en la química facilitaron el aislamiento de los elementos a partir de sus compuestos. Como resultado, el número de elementos conocidos se duplicó de 31, en 1800, a 63, en 1865.

A medida que aumentaba el número de elementos conocidos, los científicos comenzaron a investigar las posibilidades de clasificarlos. En 1869, Dmitri Mendeleev en Rusia y Lothar Meyer en Alemania publicaron esquemas de clasificación casi idénticos. Ambos científicos observaron que las propiedades físicas y químicas similares se repiten periódicamente cuando los elementos se acomodan en orden de la masa atómica creciente. Los científicos de esa época no tenían conocimiento sobre los números atómicos. Sin embargo, las masas atómicas aumentan por lo regular cuando los números atómicos se incrementan; entonces, tanto Mendeleev como Meyer acomodaron de manera fortuita los elementos en una secuencia adecuada. Aunque ambos científicos llegaron básicamente a la misma conclusión con respecto a la periodicidad de las propiedades de los elementos, Mendeleev recibió el crédito por exponer sus ideas con más tenacidad y por fomentar muchos trabajos nuevos en química. Su insistencia en que los elementos con características similares se colocaran en la misma familia lo obligó a dejar varios espacios en blanco en su tabla. Por ejemplo, Mendeleev no sabía de la existencia del galio (Ga) ni del germanio (Ge). Sin embargo,

IMAGINE

¿Qué renglón de la tabla periódica contiene los elementos descubiertos recientemente? ¿Puede sugerir la causa?

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

Antigüedad (9 elementos)
Edad Media a 1700 (6 elementos)
1735–1843 (42 elementos)
1843–1886 (18 elementos)
1894–1918 (11 elementos)
1923–1961 (17 elementos)
1965– (9 elementos)

► **FIGURA 7.1 Descubrimiento de los elementos.**

TABLA 7.1 • Comparación de las propiedades del eka-silicio predichas por Mendeleev con las propiedades observadas del germanio

Propiedad	Predicciones de Mendeleev para el eka-silicio (realizadas en 1871)	Propiedades observadas del germanio (descubierto en 1886)
Masa atómica (unidades)	72	72.59
Densidad (g/cm^3)	5.5	5.35
Calor específico (J/g-K)	0.305	0.309
Punto de fusión (°C)	Elevado	947
Color	Gris oscuro	Blanco grisáceo
Fórmula del óxido	XO_2	GeO_2
Densidad del óxido (g/cm^3)	4.7	4.70
Fórmula del cloruro	XCl_4	$GeCl_4$
Punto de ebullición del cloruro (°C)	Un poco debajo de 100	84

predijo audazmente su existencia y propiedades, y se refirió a ellos como *eka-aluminio* ("debajo" del aluminio) y *eka-silicio* ("debajo" del silicio), respectivamente, por los elementos debajo de los cuales aparecen en su tabla. Cuando se descubrieron estos elementos, sus propiedades coincidieron bastante con las predichas por Mendeleev, como se muestra en la ▲ **TABLA 7.1**.

En 1913, dos años después de que Rutherford propuso el modelo nuclear del átomo (Sección 2.2), un físico inglés llamado Henry Moseley (1887-1915) desarrolló el concepto de los números atómicos. Bombardeando diferentes elementos con electrones de alta energía, Moseley determinó que cada elemento produce rayos X de una única frecuencia, la cual se incrementa generalmente cuando la masa atómica aumenta. Moseley ordenó las frecuencias de rayos X asignando un número entero único, llamado *número atómico*, a cada elemento, el cual identificó de manera correcta como el número de protones en el núcleo de un átomo. (Sección 2.3)

El concepto de número atómico aclaró algunos problemas de la tabla periódica de la época de Moseley, que se basaba en las masas atómicas. Por ejemplo, la masa atómica del Ar (número atómico 18) es mayor que el del K (número atómico 19), a pesar de que las propiedades químicas y físicas del Ar son mucho más parecidas a las del Ne y Kr que a las del Na y Rb. Sin embargo, cuando los elementos se acomodan en orden de número atómico creciente, y no por masa atómica, Ar y K aparecen en sus lugares correctos en la tabla. Los estudios de Moseley permitieron también identificar "huecos" en la tabla periódica, lo que condujo al descubrimiento de otros elementos.



PIÉNSELO UN POCO

Ubicar a los elementos según sus masas atómicas ocasiona un orden ligeramente distinto de la forma en que están acomodados en una tabla periódica moderna, en la cual la categorización es por número atómico. ¿Por qué ocurre esto? Observando la tabla periódica de la segunda de forros, ¿podría mencionar un ejemplo diferente de Ar y K, donde el orden de los elementos sería diferente si estos se acomodaran en orden creciente de masa atómica?

7.2 CARGA NUCLEAR EFECTIVA

Muchas de las propiedades de los átomos dependen de sus configuraciones electrónicas y de qué tan fuerte son atraídos sus electrones externos hacia el núcleo. La ley de Coulomb nos indica que la fuerza de la interacción entre dos cargas eléctricas depende de las magnitudes de las cargas y de la distancia entre ellas. (Sección 2.3) Por lo tanto, la fuerza de atracción entre un electrón y el núcleo depende de la magnitud de la carga nuclear neta que actúa sobre el electrón, y de la distancia promedio entre el núcleo y el electrón. La fuerza de atracción aumenta conforme la carga nuclear se incrementa, y disminuye conforme el electrón se aleja del núcleo.

El núcleo de sodio contiene 11 protones (11^+)

e^-

Electrones de valencia (3*s*)

Cada uno de los 11 electrones es atraído a la carga positiva del núcleo

10^-

El átomo de sodio contiene 10 electrones internos (10^-) que apantallan al electrón de valencia 3*s*

▲ **FIGURA 7.2 Carga nuclear efectiva.** La carga nuclear efectiva que experimenta el electrón de valencia en un átomo de sodio depende en gran medida de la carga 11+ del núcleo y de la carga 10− de los electrones internos.

En un átomo polielectrónico, cada electrón es simultáneamente atraído hacia el núcleo y repelido por los demás electrones. En general, hay tantas repulsiones entre electrones que no podemos analizar la situación con exactitud. Sin embargo, podemos estimar la atracción neta de cada electrón hacia el núcleo considerando cómo interactúa con el entorno *promedio* creado por el núcleo y los demás electrones del átomo. Este método nos permite tratar cada electrón de manera individual, como si se moviera en el campo eléctrico neto creado por el núcleo y la densidad electrónica de los demás electrones. Podemos visualizar este campo eléctrico neto como si proviniera de una sola carga positiva ubicada en el núcleo, llamada **carga nuclear efectiva**, Z_{ef}. La carga nuclear efectiva que actúa sobre un electrón de un átomo es más pequeña que la carga nuclear *real* ($Z_{ef} < Z$), ya que la carga nuclear efectiva incluye el efecto de los demás electrones presentes en el átomo.

En cualquier átomo polielectrónico, los electrones internos *protegen* o provocan parcialmente un *efecto de pantalla* a los electrones externos de la atracción del núcleo, y la relación entre Z_{ef} y el número de protones en el núcleo Z es

$$Z_{ef} = Z - S \quad [7.1]$$

donde S es un número positivo llamado *constante de pantalla*. Este representa la parte de la carga nuclear que está protegida de un electrón de valencia por los demás electrones en el átomo. Como los electrones internos son más efectivos para apantallar un electrón de valencia del núcleo, *el valor de S generalmente es un número cercano al número de electrones internos en un átomo*. (Los electrones en la misma capa de valencia no se apantallan entre sí de forma muy efectiva, pero sí afectan ligeramente el valor de S; véase la sección "Una mirada de cerca" "Carga nuclear efectiva").

Analicemos al átomo de Na para ver qué podríamos esperar de la magnitud de Z_{ef}. El sodio tiene una configuración electrónica abreviada de [Ne]$3s^1$. La carga nuclear es $Z = 11+$, y hay 10 electrones internos($1s^2 2s^2 2p^6$). Entonces, esperaríamos S igual a 10 y que el electrón 3*s* experimentara una carga nuclear efectiva de aproximadamente $Z_{ef} = 11 - 10 = 1+$, (◄ **FIGURA 7.2**). Sin embargo, la situación es un poco más compleja, debido que el electrón 3*s* tiene una escasa probabilidad de encontrarse cerca del núcleo y dentro de los electrones internos. (Sección 6.6) Por lo tanto, existe la probabilidad de que un electrón 3*s* experimente una atracción mayor de lo que sugiere nuestro sencillo modelo $S = 10$. Esta atracción mayor da como resultado un aumento en el valor de Z_{ef} para el electrón 3*s* en el Na de $Z_{ef} = 1+$ a $Z_{ef} = 2.5+$. Es decir, el hecho de que el electrón 3s pase un poco más de tiempo cerca del núcleo cambia el valor de S en la ecuación 7.1 de 10 a 8.5.

El concepto de carga nuclear efectiva también explica un efecto importante que vimos en la sección 6.7: para un átomo polielectrónico, las energías de los orbitales con el mismo valor de n aumentan cuando el valor de l aumenta. Por ejemplo en el átomo de carbono, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^2$, la energía del orbital 2*p* ($l = 1$) es un poco más elevada que la del orbital 2*s* ($l = 0$), aun cuando ambos orbitales se encuentran en la capa $n = 2$ (figura 6.24). Esta diferencia de energías se debe a las funciones de probabilidad radiales de los orbitales (◄ **FIGURA 7.3**). La mayor atracción entre el electrón 2*s* y el núcleo conduce a una energía menor para el orbital 2*s* que para el orbital 2*p*. El mismo razonamiento explica la tendencia general de las energías de los orbitales ($ns < np < nd$) en los átomos polielectrónicos.

IMAGINE

¿Qué orbital tiene mayor densidad electrónica cerca del núcleo: el 2*s* o el 2*p*?

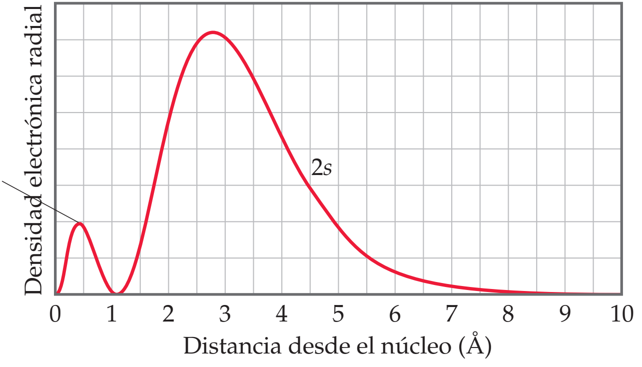
Densidad electrónica radial

2*p*

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Distancia desde el núcleo (Å)

El hecho de que no haya ningún pico aquí le indica que el electrón 2*p* se encuentra lejos del núcleo



Este pico indica que el electrón 2*s* pasa un poco más de tiempo cerca del núcleo

▲ **FIGURA 7.3 Funciones de probabilidad radiales 2*s* y 2*p*.**

Por último, analicemos las tendencias de los valores Z_{ef} en los electrones de valencia. *La carga nuclear efectiva aumenta cuando nos movemos a través de cualquier periodo de la tabla.* Aunque el número de electrones internos permanece igual cuando nos movemos a lo largo del periodo, el número de protones aumenta. Los electrones de valencia añadidos para contrarrestar la carga nuclear en aumento se apantallan entre sí de forma muy poco efectiva. Por lo tanto, la carga nuclear efectiva, Z_{ef}, aumenta de manera constante. Por ejemplo, los electrones internos $1s^2$ del litio ($1s^2 2s^1$) apantallan del núcleo 3+ al electrón de valencia $2s$ de forma muy eficiente. Como consecuencia, el electrón externo experimenta una carga nuclear efectiva de aproximadamente $3 - 2 = 1+$. En el caso del berilio ($1s^2 2s^2$), la carga nuclear efectiva que experimenta cada electrón de valencia $2s$ es más grande; en este caso, los electrones internos $1s$ lo están protegiendo de un núcleo 4+, y cada electrón $2s$ solo apantalla

UNA MIRADA DE CERCA

CARGA NUCLEAR EFECTIVA

Para tener una idea de cómo varía la carga nuclear efectiva cuando tanto la carga nuclear como el número de electrones aumentan, considere la ▼ **FIGURA 7.4**. Aunque los detalles de cómo se calcularon los valores Z_{ef} en la gráfica están más allá del alcance de nuestro análisis, las tendencias son instructivas.

La carga nuclear efectiva que sienten los electrones exteriores es menor que la que sienten los electrones internos, debido a la protección que ejercen los electrones internos. Además, la carga nuclear efectiva que sienten los electrones más externos no aumenta abruptamente al aumentar el número atómico debido a que los electrones de valencia hacen una contribución pequeña, aunque no despreciable, a la constante de pantalla S. La característica más importante asociada con el valor Z_{ef} para los electrones más exteriores es la fuerte caída entre el último elemento del periodo 2 (Ne) y el primer elemento del periodo 3 (Na). Este resultado refleja el hecho de que los electrones internos son mucho más eficaces que los electrones de valencia en la protección de la carga nuclear.

Carga del núcleo
Z_{ef} para los electrones internos $1s$ calculados con métodos avanzados
Z_{ef} para los electrones de valencia calculados con la ecuación 7.1, suponiendo que S = # electrones internos
Z_{ef} para los electrones de valencia calculados con métodos avanzados
Z_{ef} para los electrones de valencia calculados con las reglas de Slater
Z_{ef}
Número atómico (Z)
Li Be B C N O F Ne Na Mg Al Si P S Cl Ar

▲ **FIGURA 7.4 Variaciones en la carga nuclear efectiva para elementos de los periodos 2 y 3.** Moviéndose de un elemento a otro en la tabla periódica, el aumento de Z_{ef} que perciben los electrones internos (1s) (círculos rojos) hace un seguimiento muy cercano del aumento en la carga nuclear Z (línea negra) porque estos electrones no están protegidos. Los resultados de varios métodos para calcular la Z_{ef} de electrones de valencia se muestran en otros colores.

Debido a que Z_{ef} se puede utilizar para comprender muchas cantidades físicamente mensurables, es deseable disponer de un método sencillo para estimarla. El valor de Z en la ecuación 7.1 se conoce con exactitud, por lo que el reto se reduce a estimar el valor de S. En este capítulo, estimamos S suponiendo que cada electrón interno aporta 1.00 a S y los electrones externos no contribuyen. Sin embargo, John Slater desarrolló un método más exacto, el cual podemos utilizar si nos limitamos a los elementos que no tienen electrones en las subcapas *d* o *f*.

Los electrones en los que el número cuántico principal n es mayor que el valor de n del electrón de interés contribuyen con 0 al valor de S. Los electrones con el mismo valor de n que el electrón de interés aportan 0.35 al valor de S. Los electrones donde n es 1 menos que n para el electrón de interés contribuyen con 0.85, mientras que aquellos con valores de n aún más pequeños aportan 1.00. Por ejemplo, considere el flúor, que tiene la configuración del estado electrón $1s^2 2s^2 2p^5$. Para un electrón de valencia en el flúor, las reglas de Slater nos dicen que $S = (0.35 \times 6) + (0.85 \times 2) = 3.8$. (Las reglas de Slater desprecian la contribución de un electrón a sí mismo en el apantallamiento; por lo tanto, consideramos solo seis electrones $n = 2$, no los siete). En consecuencia, $Z_{ef} = Z - S = 9 - 3.8 = 5.2+$.

Los valores de Z_{ef} que se calculan utilizando el sencillo método que se esboza en el libro, así como los estimados con las reglas de Slater, se representan en la figura 7.4. Si bien ninguno de estos métodos reproducen exactamente los valores de Z_{ef} obtenidos a partir de cálculos más complejos, ambos métodos capturan efectivamente la variación periódica en Z_{ef}. Mientras que el método de Slater es más preciso, el método descrito en el capítulo hace un trabajo razonablemente bueno de estimación de la Z_{ef} a pesar de su sencillez. Por lo tanto, para nuestros propósitos, se supone que la constante de protección S en la ecuación 7.1 es aproximadamente igual al número de electrones internos.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 7.11, 7.12, 7.13, 7.14, 7.34, 7.35, 7.84, 7.85

parcialmente al otro. Como consecuencia, la carga nuclear efectiva que experimenta cada uno de los electrones $2s$ es de alrededor de $4 - 2 = 2+$.

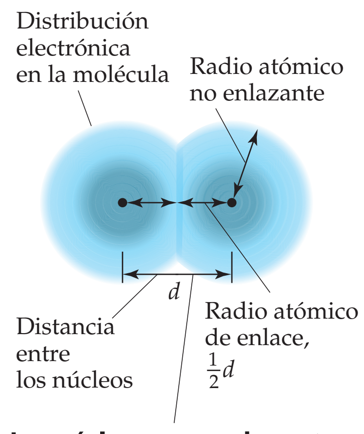
Bajando por una columna, la carga nuclear efectiva experimentada por los electrones de valencia se reduce más de lo que se reduce a través de un periodo. Por ejemplo, podríamos esperar que la carga nuclear efectiva experimentada por los electrones de valencia del litio y del sodio fueran casi iguales, aproximadamente $3 - 2 = 1+$ para el litio y $11 - 10 = 1+$ para el sodio. De hecho, la carga nuclear efectiva aumenta ligeramente a medida que bajamos por una columna debido a que la nube más difusa de electrones internos es menos capaz de apantallar a los electrones de valencia de la carga nuclear. En el caso de los metales alcalinos, Z_{ef} aumenta desde 1.3+ para el litio, a 2.5+ para el sodio y a 3.5+ para el potasio.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál esperaría que experimentara una mayor carga nuclear efectiva, un electrón $2p$ de un átomo de Ne, o un electrón $3s$ de un átomo de Na?

7.3 TAMAÑOS DE LOS ÁTOMOS Y DE LOS IONES



▲ **FIGURA 7.5 Diferencia entre los radios atómicos de enlace y no enlazantes dentro de una molécula.**

Con frecuencia visualizamos a los átomos y a los iones como objetos duros y esféricos. Sin embargo, de acuerdo con el modelo de la mecánica cuántica, los átomos y los iones no tienen fronteras claramente definidas en las que la densidad electrónica sea cero. ∞ (Sección 6.5) No obstante, podemos definir el tamaño atómico de varias formas con base en las distancias entre los átomos en diversas situaciones.

Imagine un conjunto de átomos de argón en fase gaseosa. Cuando dos átomos colisionan (chocan) entre sí en el transcurso de sus movimientos, rebotan, de cierta manera como las bolas de billar. Este movimiento ocurre debido a que las nubes electrónicas de los átomos que colisionan no se penetran de manera significativa. La distancia más corta que separa a los núcleos durante tales colisiones es del doble de los radios de los átomos. Esta distancia es el *radio atómico no enlazante* de un átomo o radio de *Van der Waals* (◄ **FIGURA 7.5**).

En las moléculas existe una interacción atractiva entre dos átomos adyacentes en la molécula, lo que conduce a un enlace químico entre los átomos. En el capítulo 8 discutimos el enlace. Por ahora, lo único que debemos observar es que esta interacción atractiva hace que los dos átomos se acerquen más de lo que estarían en una colisión no enlazante en la que los átomos rebotan por separado. Podemos definir un radio atómico de acuerdo con la distancia que separa a los núcleos de los átomos cuando están químicamente unidos entre sí; tal distancia se designa como d en la figura 7.5. El **radio atómico de enlace**, para cualquier átomo en una molécula homoatómica (integrada por dos átomos iguales) es igual a la mitad de la distancia d que va de núcleo a núcleo. Observe en la figura 7.5 que el radio atómico de enlace (también conocido como *radio covalente*) es más corto que el radio atómico. A menos que se indique lo contrario, cuando hablemos acerca del "tamaño" de un átomo, nos referiremos al radio atómico de enlace.

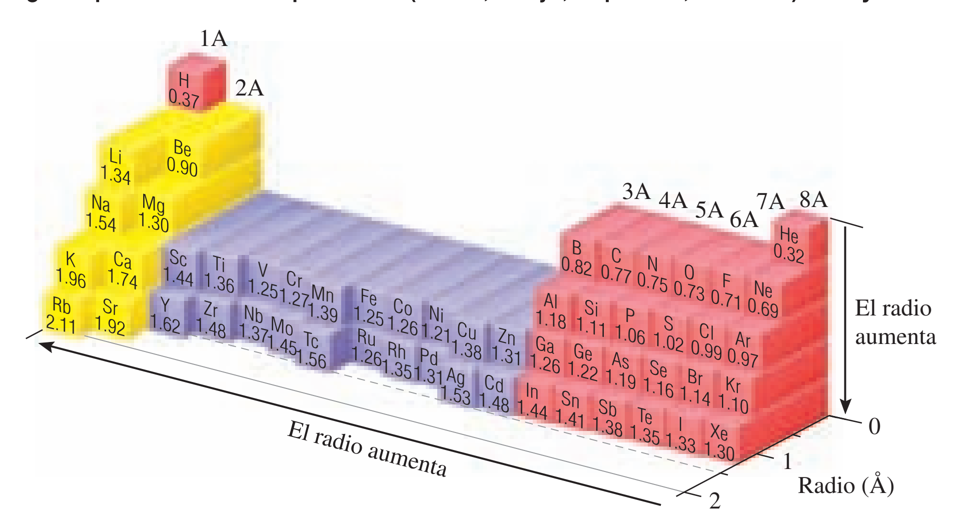
Los científicos han desarrollado una variedad de técnicas experimentales para medir las distancias que separan a los núcleos de una molécula. De acuerdo con las observaciones realizadas de estas distancias en muchas moléculas, es posible asignar a cada elemento un radio atómico de enlace. Por ejemplo, en el caso de la molécula de I_2, se observó que la distancia que separa a los núcleos de yodo es de 2.66 Å, lo que significa que el radio atómico de enlace de un átomo de yodo es (2.66 Å)/2 = 1.33 Å.* De forma similar, la distancia que separa a dos núcleos adyacentes de carbono en un diamante (una red sólida tridimensional de átomos de carbono) es de 1.54 Å; entonces, el radio atómico de enlace del carbono es 0.77 Å. Los radios atómicos de enlace de otros elementos pueden definirse en forma similar (► **FIGURA 7.6**). (Para el helio y el neón, los radios atómicos de enlace deben estimarse, ya que no hay compuestos conocidos de estos elementos).

Conocer los radios atómicos nos permite estimar las longitudes de enlace entre diferentes elementos de una molécula. Por ejemplo, la longitud del enlace Cl—Cl en el Cl_2 es 1.99 Å, por lo que al Cl se le asigna un radio de 0.99 Å. En el CCl_4, la longitud medida del enlace C—Cl es 1.77 Å, una muy cercana a la suma (0.77 + 0.99 Å) de los radios atómicos de enlace del C y Cl.

*Recuerde: El angstrom ($1\ \text{Å} = 10^{-10}$ m) es una unidad métrica conveniente para mediciones atómicas de longitud. No es esta una unidad del SI. La unidad del SI más comúnmente usada para mediciones atómicas es el picómetro ($1\ \text{pm} = 10^{-12}$ m; 1 Å = 100 pm).

IMAGINE

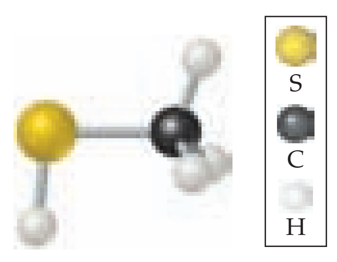
¿Qué parte de la tabla periódica (arriba, abajo, izquierda, derecha) incluye los elementos con átomos más grandes?



◄ **FIGURA 7.6 Tendencias del radio atómico de enlace para periodos del 1 al 5.**

EJERCICIO RESUELTO 7.1 Longitudes de enlace en una molécula

El gas natural, utilizado para la calefacción y para cocinar, es inodoro. Como una fuga de gas natural representa un peligro de explosión o de asfixia, se le agregan varias sustancias malolientes para permitir la detección de una fuga. Una de estas es el metil mercaptano, CH_3SH. Utilice la figura 7.6 para predecir las longitudes de los enlaces C—S, C—H y S—H en esta molécula.



Metil mercaptano

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Contamos con tres enlaces y la lista de radios atómicos de enlace. Supondremos que cada longitud de enlace es la suma de los radios de los dos átomos implicados.

Solución

$$\text{longitud de enlace C—S} = \text{radio atómico de enlace de C} + \text{radio atómico de enlace de S}$$

$$= 0.77\,\text{Å} + 1.02\,\text{Å} = 1.79\,\text{Å}$$

$$\text{longitud de enlace C—H} = 0.77\,\text{Å} + 0.37\,\text{Å} = 1.14\,\text{Å}$$

$$\text{longitud de enlace S—H} = 1.02\,\text{Å} + 0.37\,\text{Å} = 1.39\,\text{Å}$$

Comprobación Las longitudes de enlace determinadas experimentalmente son C—S = 1.82 Å, C—H = 1.10 Å y S—H = 1.33 Å. (En general, las longitudes de los enlaces que involucran al hidrógeno muestran mayores desviaciones respecto de los valores predichos por la suma de los radios atómicos, que aquellos enlaces donde participan átomos más grandes).

Comentario Observe que nuestras estimaciones de longitudes de enlace están cerca de las longitudes de enlace experimentales, pero no coinciden exactamente con ellas. Los radios atómicos deben utilizarse con cuidado al estimar longitudes de enlace.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Con base en la figura 7.6 prediga cuál será mayor, la longitud de enlace P—Br en el PBr_3, o la longitud de enlace As—Cl en el $AsCl_3$.

Respuesta: P—Br

Tendencias periódicas de los radios atómicos

La figura 7.6 muestra dos tendencias interesantes:

1. Dentro de cada grupo, el radio atómico tiende a aumentar de arriba hacia abajo. Esta tendencia resulta básicamente del aumento del número cuántico principal (n) de los electrones externos. Cuando descendemos en un grupo, los electrones externos tienen una probabilidad mayor de estar más alejados del núcleo, lo que ocasiona que el átomo aumente su tamaño.

2. Dentro de cada periodo, el radio atómico tiende a disminuir de izquierda a derecha. El factor de principal influencia en esta tendencia es el aumento en la carga nuclear efectiva (Z_{ef}) cuando nos desplazamos a lo largo de un periodo. El aumento de la carga nuclear efectiva provoca un incremento en la atracción de los electrones de valencia por el núcleo, lo que ocasiona que el radio atómico disminuya.



PIÉNSELO UN POCO

En la sección 7.2 dijimos que la Z_{ef} generalmente aumenta cuando se desciende por un grupo de la tabla periódica, mientras que en el capítulo 6 vimos que el "tamaño" de un orbital aumenta cuando el número cuántico *n* aumenta. Con respecto al radio atómico, ¿estas tendencias coinciden o se contraponen? ¿Cuál efecto es mayor?

EJERCICIO RESUELTO 7.2 **Radios atómicos**

Consulte la tabla periódica y acomode (cuando sea posible) los siguientes átomos en orden creciente con base en su tamaño: ${}_{15}P$, ${}_{16}S$, ${}_{33}As$, ${}_{34}Se$ (se especifican los números atómicos de los elementos que tiene que acomodar para que los pueda localizar rápidamente en la tabla periódica).

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Nos proporcionan los símbolos químicos de cuatro elementos y utilizamos sus posiciones relativas en la tabla periódica para predecir el orden relativo de sus radios atómicos. Podemos utilizar las tendencias periódicas que acabamos de describir para ayudarnos a resolver este problema.

Solución P y S se encuentran en el mismo periodo de la tabla periódica, con el S a la derecha del P. Por lo tanto, esperamos que el radio del S sea menor que el del P, ya que el radio disminuye cuando nos movemos a través de un periodo. De forma similar, esperamos que el radio del Se sea menor que el del As. También notamos que el As se encuentra exactamente debajo del P y el Se debajo del S. Entonces, esperamos que el radio del As sea mayor que el del P, y que el radio del Se sea mayor que el del S. Así, hasta el momento podemos decir que $S < P$, $P < As$, $S < Se$ y $Se < As$. Por lo tanto, concluimos que el S es el de menor radio de los cuatro elementos, y el As es el de mayor radio; así, podemos escribir $S < ? < ? < As$.

Sin embargo, nuestras dos tendencias periódicas descritas para el tamaño atómico no suministran suficiente información para permitirnos determinar si el P o el Se (representados por los signos de interrogación) tienen el mayor radio. Para ir del P al Se en la tabla periódica, debemos movernos hacia abajo (el radio tiende a aumentar) y hacia la derecha (el radio tiende a disminuir). En la figura 7.6 vemos que el radio del Se es mayor que el del P. Si examina con cuidado la figura, descubrirá que para los elementos de los bloques *s* y *p* el aumento en el radio al descender por una columna tiende a mostrar el efecto más importante. Sin embargo, hay excepciones.

Comprobación A partir de la figura 7.6, tenemos que $S\,(1.02\,Å) < P\,(1.06\,Å) < Se\,(1.16\,Å) < As\,(1.19\,Å)$.

Comentario Observe que las tendencias que acabamos de explicar se aplican a los elementos de los bloques *s* y *p*. La figura 7.6 muestra que los elementos de transición no presentan un decremento regular cuando nos movemos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Acomode los siguientes átomos en orden de radio atómico creciente: ${}_{11}Na$, ${}_{4}Be$, ${}_{12}Mg$.

Respuesta: $Be < Mg < Na$

Tendencias periódicas de los radios iónicos

Así como los radios atómicos de enlace pueden determinarse a partir de las distancias interatómicas en las moléculas, los radios iónicos se pueden determinar a partir de las distancias interatómicas en los compuestos iónicos. Al igual que sucede con el átomo, el tamaño de un ion depende de su carga nuclear, su número de electrones y los orbitales donde se encuentran los electrones de valencia. Cuando se forma un catión de un átomo neutro, los electrones se eliminan de los orbitales atómicos ocupados que están más extendidos en el espacio desde el núcleo. También se reduce el número de repulsiones electrón-electrón. Por lo tanto, *los cationes son más pequeños que los átomos de los que se originan* (▶ **FIGURA 7.7**). Lo contrario ocurre con los aniones. Cuando se agregan electrones a un átomo para formar un anión, el aumento en las repulsiones electrón-electrón ocasiona que los electrones se



IMAGINE

¿Cómo cambia el radio de cationes de la misma carga conforme nos desplazamos hacia abajo en una columna en la tabla periódica?

Grupo 1A	Grupo 2A	Grupo 3A	Grupo 6A	Grupo 7A
Li^{+} 0.90	Be^{2+} 0.59	B^{3+} 0.41	O^{2-} 1.26	F^{-} 1.19
Li 1.34	Be 0.90	B 0.82	O 0.73	F 0.71
Na^{+} 1.16	Mg^{2+} 0.86	Al^{3+} 0.68	S^{2-} 1.70	Cl^{-} 1.67
Na 1.54	Mg 1.30	Al 1.18	S 1.02	Cl 0.99
K^{+} 1.52	Ca^{2+} 1.14	Ga^{3+} 0.76	Se^{2-} 1.84	Br^{-} 1.82
K 1.96	Ca 1.24	Ga 1.26	Se 1.16	Br 1.14
Rb^{+} 1.66	Sr^{2+} 1.32	In^{3+} 0.94	Te^{2-} 2.07	I^{-} 2.06
Rb 2.11	Sr 1.92	In 1.44	Te 1.35	I 1.33

= catión = anión = átomo neutro

◀ **FIGURA 7.7 Tamaño de cationes y aniones.** Radios, en angstroms, de átomos y de iones de varios grupos de elementos representativos.

extiendan más en el espacio. Por lo tanto, *los aniones son más grandes que los átomos de los que se originan.*

En el caso de los iones que tienen la misma carga, el tamaño aumenta cuando descendemos por un grupo en la tabla periódica (figura 7.7). Es decir, conforme aumenta el número cuántico principal del orbital ocupado más externo de un ion, aumenta el radio de este último.

EJERCICIO RESUELTO 7.3 Radios atómicos y iónicos

Acomode estos átomos y iones en orden de tamaño decreciente: Mg^{2+}, Ca^{2+} y Ca.

SOLUCIÓN

Los cationes son más pequeños que los átomos de los que se originan, por lo que $Ca^{2+} < Ca$. Debido a que el Ca está debajo del Mg en el grupo 2A de la tabla periódica, el Ca^{2+} es más grande que el Mg^{2+}. En consecuencia, $Ca > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes átomos y iones es el más grande: S^{2-}, S, O^{2-}?

Respuesta: S^{2-}

Una **serie isoelectrónica** es un grupo de átomos o iones que tienen el mismo número de electrones. Por ejemplo, cada ion de la serie isoelectrónica O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+} tiene 10 electrones. En toda serie isoelectrónica podemos listar a los miembros en orden creciente de número atómico; por lo tanto, la carga nuclear aumenta cuando nos movemos a través de la serie. Ya que el número de electrones permanece constante, el radio del ion disminuye cuando la carga nuclear aumenta, debido a que los electrones son atraídos de manera más fuerte hacia el núcleo:

—Aumento de la carga nuclear ⟶

O^{2-}	F^-	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
1.26 Å	1.19 Å	1.16 Å	0.86 Å	0.68 Å

—Disminución del radio iónico ⟶

Observe las posiciones y los números atómicos de estos elementos en la tabla periódica. Los aniones no metálicos preceden al gas noble Ne en la tabla. Los cationes metálicos están después del Ne. El oxígeno, el ion más grande de esta serie isoelectrónica, tiene el número atómico más bajo, 8. El aluminio, el más pequeño de estos iones, tiene el número atómico más grande, 13.

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Movimiento de iones: Energía electrónica

El tamaño iónico desempeña un papel importante en la determinación de las propiedades de dispositivos que se basan en el movimiento de iones. Las baterías de "ion litio" están en todas partes —celdas, teléfonos, iPods, computadoras portátiles—; veamos cómo funciona una batería de iones litio.

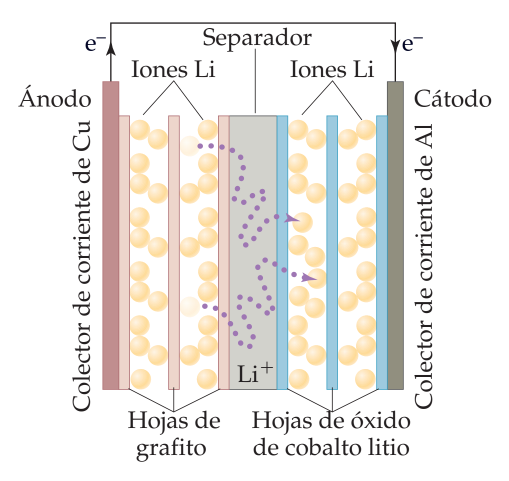
Una batería cargada espontáneamente por completo produce una corriente eléctrica y, por lo tanto, energía cuando sus electrodos positivos y negativos se conectan en un circuito eléctrico. El electrodo positivo se denomina ánodo y el electrodo negativo, cátodo. Los materiales utilizados para los electrodos de las baterías de iones litio se encuentran en intenso desarrollo. Actualmente, el material del ánodo es el grafito, una forma de carbono, y el cátodo más común es el $LiCoO_2$, óxido de cobalto litio (▶ **FIGURA 7.8**). Entre ánodo y cátodo hay un *separador*, un material sólido que permite que los iones litio, pero no los electrones, pasen a través de este.

Cuando la batería se carga mediante una fuente externa, los iones litio migran del cátodo al ánodo, donde se insertan entre las capas de átomos de carbono. Los iones litio son más pequeños y más ligeros que la mayoría de los otros elementos, lo que significa que caben entre las capas. Cuando la batería se descarga y sus electrodos están conectados de manera correcta, es energéticamente favorable que los iones litio se muevan desde el ánodo hasta el cátodo. Con la finalidad de mantener el equilibrio de carga, los electrones emigran simultáneamente desde el ánodo hasta el cátodo a través de un circuito externo, lo que produce electricidad.

En el cátodo, los iones litio se insertan en el material óxido. De nuevo, el pequeño tamaño de los iones litio es una ventaja. Por cada ion litio que se inserta en el cátodo de óxido de cobalto litio, un ion Co^{4+} se reduce a Co^{3+} por un electrón que ha viajado a través del circuito externo.

La migración de los iones y los cambios que se producen en la estructura cuando entran y salen los iones litio de los materiales de los electrodos son complicados. Equipos de investigación tecnológica de todo el mundo han tratado de descubrir nuevos materiales para el cátodo y el ánodo que fácilmente acepten y liberen iones litio sin que fallen después de muchos ciclos repetidos. También se están desarrollando nuevos materiales separadores que permitan un paso más rápido de iones litio. Algunos grupos de investigación se han enfocado en el estudio del uso de iones sodio en lugar de iones litio, porque el sodio es mucho más abundante en la Tierra que el litio; actualmente están en fase de desarrollo nuevos materiales que permitan la inserción y liberación de iones sodio. En la próxima década se esperan grandes avances químicos en la tecnología de las baterías.

EJERCICIO RELACIONADO: 7.91



▲ **FIGURA 7.8 Esquema de una batería de iones litio.**

EJERCICIO RESUELTO 7.4 **Radios iónicos en una serie isoelectrónica**

Ordene los iones K^+, Cl^-, Ca^{2+} y S^{2-} de forma decreciente con base en su tamaño.

SOLUCIÓN

Esta es una serie isoelectrónica de iones, en la que todos los iones tienen 18 electrones. En una serie como esta, el tamaño disminuye cuando la carga nuclear (número atómico) del ion aumenta. Los números atómicos de los iones son S(16), Cl(17), K(19) y Ca(20). Por lo tanto, los iones disminuyen en tamaño en el orden $S^{2-} > Cl^- > K^+ > Ca^{2+}$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

En la serie isoelectrónica Rb^+, Sr^{2+}, Y^{3+}, ¿cuál de los iones es el más grande?

Respuesta: Rb^+

7.4 ENERGÍA DE IONIZACIÓN

La facilidad con la que los electrones pueden separarse de un átomo o ion tiene un efecto importante en el comportamiento químico. La **energía de ionización** de un átomo o ion es la energía mínima requerida para separar un electrón del estado basal del átomo o ion aislado en el estado gaseoso. La *primera energía de ionización*, I_1, es necesaria para separar al primer electrón de un átomo neutro. Por ejemplo, la primera energía de ionización para el átomo de sodio es la energía requerida para el proceso

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^- \qquad [7.2]$$

La *segunda energía de ionización*, I_2, es necesaria para separar al segundo electrón, y así sucesivamente, para separaciones de electrones adicionales. Por lo tanto, la I_2 para el átomo de sodio es la energía asociada con el proceso

$$Na^+(g) \longrightarrow Na^{2+}(g) + e^- \qquad [7.3]$$

A mayor energía de ionización, mayor dificultad para separar un electrón.

Variaciones en las energías de ionización sucesivas

Observe en la ▼ **TABLA 7.2** que los valores para un elemento dado aumentan cuando se eliminan los electrones sucesivos: $I_1 < I_2 < I_3$, etcétera. Esta tendencia se debe a que, con cada eliminación sucesiva, se separa un electrón de un ion cada vez más positivo, lo que requiere cada vez más energía.


PIÉNSELO UN POCO

Es posible utilizar luz para ionizar átomos y iones. ¿Cuál de los dos procesos, [7.2] o [7.3], requeriría radiación con menor longitud de onda?

Una segunda característica importante que observamos en la tabla 7.2 es el marcado aumento de la energía de ionización, que ocurre cuando se elimina un electrón interno. Por ejemplo, considere al silicio, $1s^22s^22p^63s^23p^2$. Las energías de ionización aumentan continuamente desde 786 kJ/mol hasta 4356 kJ/mol para los cuatro electrones de las subcapas externas

TABLA 7.2 • Valores sucesivos de energías de ionización, *I*, para los elementos del sodio al argón (kJ/mol)

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	496	4562			(electrones internos)		
Mg	738	1451	7733				
Al	578	1817	2745	11,577			
Si	786	1577	3232	4356	16,091		
P	1012	1907	2914	4964	6274	21,267	
S	1000	2252	3357	4556	7004	8496	27,107
Cl	1251	2298	3822	5159	6542	9362	11,018
Ar	1521	2666	3931	5771	7238	8781	11,995

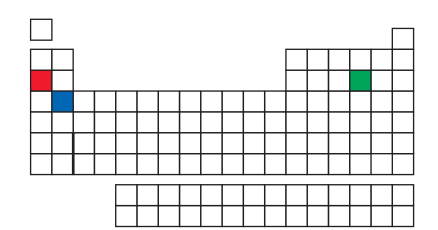
3*s* y 3*p*. La eliminación del quinto electrón, el cual proviene de la subcapa 2*p*, requiere una gran cantidad adicional de energía: 16,091 kJ/mol. Este gran aumento se debe a que es mucho más probable que el electrón 2*p* se encuentre más cerca del núcleo que los otros cuatro electrones $n = 3$; por lo tanto, el electrón 2*p* experimenta una carga nuclear efectiva mucho mayor que los electrones 3*s* y 3*p*.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál esperaría que fuera mayor, la I_1 para un átomo de boro, o la I_2 para un átomo de carbono?

Cada elemento muestra un gran incremento en la energía de ionización cuando se elimina uno de los electrones internos. Esta observación fundamenta la idea de que solo los electrones más externos, aquellos que se encuentran más allá del centro del gas noble, comparten y transfieren los electrones que dan lugar a los enlaces y las reacciones químicas. Los electrones internos están unidos con demasiada fuerza al núcleo para que el átomo los pierda, o incluso para que sea posible compartirlos con otro átomo.



EJERCICIO RESUELTO 7.5 **Tendencias en la energía de ionización**

En la tabla periódica que se encuentra al margen hay tres elementos marcados. ¿Cuál tiene la segunda energía de ionización mayor?

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Las posiciones de los elementos en la tabla periódica nos permiten predecir las configuraciones electrónicas. Las mayores energías de ionización implican la eliminación de electrones internos. Por ello, primero debemos buscar un elemento con un solo electrón en la capa ocupada más externa.

Resolución El cuadro rojo representa al Na, que tiene un electrón de valencia. La segunda energía de ionización de este elemento está asociada con la eliminación de un electrón interno. Los otros elementos marcados, S (cuadro verde) y Ca (cuadro azul), tienen dos o más electrones de valencia. Entonces, el Na debe tener la segunda energía de ionización mayor.

Comprobación En un manual de química se tiene que los valores I_2 son: Ca 1145 kJ/mol, S 2252 kJ/mol, Na 4562 kJ/mol.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los elementos químicos tendrá la tercera energía de ionización mayor, el Ca o el S?

Respuesta: Ca

Tendencias periódicas en las primeras energías de ionización

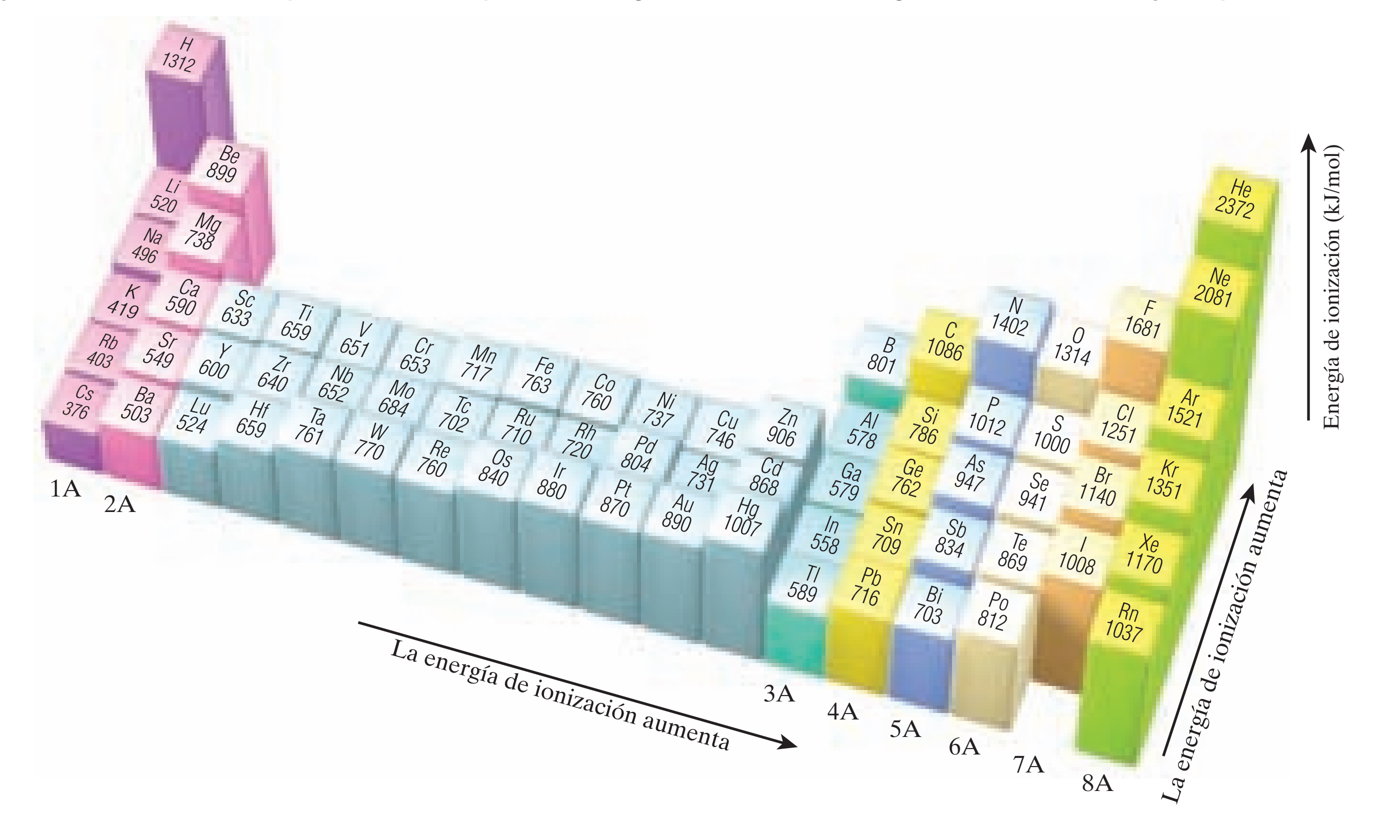
La ▶ **FIGURA 7.9** muestra, para los primeros 54 elementos, las tendencias que observamos en la primera energía de ionización cuando nos movemos de un elemento a otro en la tabla periódica. Las tendencias importantes son las siguientes:

1. I_1 generalmente aumenta conforme nos desplazamos a través de un periodo. Los metales alcalinos presentan la energía de ionización más baja en cada fila, y los gases nobles, la más alta. Existen ciertas irregularidades en esta tendencia, las cuales explicaremos un poco más adelante.
2. I_1 generalmente disminuye conforme descendemos en cualquier columna de la tabla periódica. Por ejemplo, las energías de ionización de los gases nobles siguen el orden He > Ne > Ar > Kr > Xe.
3. Los elementos del bloque *s* y *p* muestran un mayor intervalo de valores de I_1 que los metales de transición. En general, las energías de ionización de los metales de transición aumentan con lentitud conforme nos movemos de izquierda a derecha en un periodo. Los metales del bloque *f* (que no se muestran en la figura 7.9) también revelan solo un pequeño cambio en los valores de I_1.

En general, los átomos más pequeños tienen energías de ionización más altas. Los mismos factores que influyen en el tamaño atómico tienen también influencia sobre las energías de ionización. La energía necesaria para eliminar un electrón de la capa ocupada más externa depende tanto de la carga nuclear efectiva como de la distancia promedio entre el electrón y

IMAGINE

¿Cuál de los elementos químicos tiene la primera energía de ionización más grande, el Ar o el As? ¿Por qué?



▲ **FIGURA 7.9** **Tendencias en la primera energía de ionización de los elementos.**

el núcleo. Cualquier incremento en la carga nuclear efectiva o cualquier disminución en la distancia desde el núcleo aumentan la atracción entre el electrón y el núcleo. Cuando esta atracción aumenta, es más difícil eliminar al electrón y, por lo tanto, la energía de ionización se incrementa. Conforme nos movemos a través de un periodo, se incrementa la carga nuclear efectiva y disminuye el radio atómico, lo que ocasiona que la energía de ionización aumente. Sin embargo, cuando descendemos en un grupo, el radio atómico aumenta, mientras que la carga nuclear efectiva se incrementa gradualmente. Por lo tanto, la atracción entre el núcleo y el electrón disminuye, ocasionando que la energía de ionización se reduzca.

Las irregularidades dentro de un periodo dado son un tanto sutiles, pero se explican con facilidad. Por ejemplo, la disminución de la energía de ionización del berilio ($[He]2s^2$) al boro ($[He]2s^2 2p^1$), mostrada en la figura 7.9, se debe a que el tercer electrón de valencia del B debe ocupar la subcapa $2p$, la cual está vacía en el caso del Be. Recuerde que la subcapa $2p$ tiene mayor energía que la subcapa $2s$ (figura 6.24). La disminución de la energía de ionización cuando nos movemos del nitrógeno ($[He]2s^2 2p^3$) al oxígeno ($[He]2s^2 2p^4$) se debe a la repulsión de electrones apareados en la configuración p^4 (▶ **FIGURA 7.10**). Recuerde que de acuerdo con la regla de Hund, cada electrón de la configuración p^3 se encuentra en un orbital p distinto, lo cual minimiza las repulsiones electrón-electrón entre los tres electrones $2p$. (Sección 6.8)

IMAGINE

Explique por qué es más fácil eliminar un electrón 2*p* de un átomo de oxígeno que de un átomo de nitrógeno.

$2p$ | ⇅ | ↿ | ↿ |

Oxígeno

$2p$ | ↿ | ↿ | ↿ |

Nitrógeno

▲ **FIGURA 7.10** **Llenado del orbital 2*p* en los casos del nitrógeno y el oxígeno.**

EJERCICIO RESUELTO 7.6 **Tendencias periódicas de la energía de ionización**

Consulte la tabla periódica y acomode los siguientes átomos en orden creciente con base en la primera energía de ionización: Ne, Na, P, Ar, K.

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Tenemos los símbolos químicos de cinco elementos. Para ordenarlos de forma creciente de acuerdo con la primera energía de ionización, debemos ubicar cada elemento en la tabla periódica. Después podemos utilizar sus posiciones relativas y las tendencias de las primeras energías de ionización para predecir su orden.

Solución La energía de ionización aumenta cuando nos movemos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo, y disminuye cuando descendemos por un grupo. Como el Na, P y Ar se encuentran en el mismo periodo de la tabla periódica, esperamos que la I_1 varíe en el orden Na < P < Ar. Como el Ne se encuentra arriba del Ar en el grupo 8A, esperamos que Ar < Ne. De forma similar, el K es el metal alcalino que se encuentra justo debajo del Na en el grupo 1A, por lo que esperamos que K < Na.

A partir de estas observaciones, concluimos que las energías de ionización tienen el siguiente orden

$$K < Na < P < Ar < Ne$$

Comprobación Los valores que aparecen en la figura 7.9 confirman esta predicción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes elementos químicos tiene la primera energía de ionización más baja: B, Al, C o Si? ¿Cuál tiene la más alta?

Respuesta: El Al tiene la más baja, y el C la más alta

Configuraciones electrónicas de iones

Cuando se eliminan electrones de un átomo para formar un catión, siempre se eliminan primero los que se encuentran en los orbitales ocupados con el mayor número cuántico principal, *n*. Por ejemplo, cuando se separa un electrón del átomo de litio ($1s^22s^1$), el que se elimina es el $2s^1$:

$$\text{Li }(1s^22s^1) \Rightarrow \text{Li}^+ (1s^2) + e^-$$

Asimismo, cuando se eliminan dos electrones del Fe($[Ar]3d^64s^2$), los que se eliminan son los $4s^2$:

$$\text{Fe }([Ar]3d^64s^2) \Rightarrow \text{Fe}^{2+} ([Ar]3d^6) + 2e^-$$

Si se elimina un electrón adicional, y se forma Fe^{3+}, dicho electrón proviene de un orbital 3*d*, porque todos los orbitales con $n = 4$ están vacíos:

$$\text{Fe}^{2+} ([Ar]3d^6) \Rightarrow \text{Fe}^{3+} ([Ar]3d^5) + e^-$$

Parece extraño eliminar los electrones 4*s* antes que los 3*d* durante la formación de cationes de metales de transición. Después de todo, al escribir las configuraciones electrónicas, agregamos los electrones 4*s* antes que los 3*d*. Sin embargo, cuando escribimos configuraciones electrónicas de átomos, seguimos un proceso imaginario en el que nos movemos a través de la tabla periódica de un elemento a otro. Al hacerlo, agregamos tanto un electrón a un orbital como un protón al núcleo para cambiar la identidad del elemento. En la ionización no invertimos este proceso, debido a que no se eliminan protones.

Si hay más de una subcapa ocupada para un valor dado de *n*, primero se eliminan los electrones del orbital con el valor más alto de *l*. Por ejemplo, un átomo de estaño pierde sus electrones 5*p* antes que sus electrones 5*s*:

$$\text{Sn }([Kr]4d^{10}5s^25p^2) \Rightarrow \text{Sn}^{2+} ([Kr]4d^{10}5s^2) + 2e^- \Rightarrow \text{Sn}^{4+} ([Kr]4d^{10}) + 4e^-$$

Cuando se agregan electrones a un átomo para formar un anión, estos se añaden al orbital vacío o parcialmente lleno con el valor menor de *n*. Por ejemplo, cuando se agrega un electrón a un átomo de flúor para formar el ion F^-, el electrón entra en el único lugar desocupado que queda en la subcapa 2*p*:

$$\text{F }(1s^22s^22p^5) + e^- \Rightarrow \text{F}^- (1s^22s^22p^6)$$



PIÉNSELO UN POCO

El Cr^{3+} y el V^{2+}, ¿tendrían las mismas configuraciones electrónicas?

EJERCICIO RESUELTO 7.7 **Configuraciones electrónicas de iones**

Escriba la configuración electrónica de ***a***) Ca^{2+}, ***b***) Co^{3+} y ***c***) S^{2-}.

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Se nos pide escribir las configuraciones electrónicas de tres iones. Para hacerlo, escribimos la configuración electrónica de cada átomo neutro, y después eliminamos o agregamos electrones para formar iones. Primero eliminamos electrones de los orbitales que tienen el mayor valor de *n*. Estos se agregan a los orbitales vacíos o parcialmente llenos que tienen el valor menor de *n*.

Solución

a) El calcio (número atómico 20) tiene la configuración electrónica $[Ar]4s^2$. Para formar un ion 2+, debemos eliminar los dos electrones externos, generando un ion isoelectrónico con el Ar:

$$Ca^{2+}: [Ar]$$

b) El cobalto (número atómico 27) tiene la configuración electrónica $[Ar]3d^7 4s^2$. Para formar un ion 3+, debemos eliminar tres electrones. Como explicamos en el libro, los electrones 4*s* se eliminan antes que los electrones 3*d*. Como resultado, la configuración electrónica del Co^{3+} es

$$Co^{3+}: [Ar]3d^6$$

c) El azufre (número atómico 16) tiene la configuración electrónica $[Ne]3s^2 3p^4$. Para formar un ion 2−, debemos agregar dos electrones. Hay espacio para dos electrones adicionales en los orbitales 3*p*. Por lo tanto, la configuración electrónica del ion S^{2-} es

$$S^{2-}: [Ne]3s^2\,3p^6 = [Ar]$$

Comentario Recuerde que muchos de los iones comunes de los elementos de los bloques *s* y *p*, como Ca^{2+} y S^{2-}, tienen el mismo número de electrones que el gas noble más cercano. (Sección 2.7)

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la configuración electrónica de ***a***) Ga^{3+}, ***b***) Cr^{3+} y ***c***) Br^-.

Respuestas: ***a***) $[Ar]3d^{10}$, ***b***) $[Ar]3d^3$, ***c***) $[Ar]3d^{10}4s^2 4p^6 = [Kr]$

7.5 AFINIDADES ELECTRÓNICAS

La primera energía de ionización de un átomo es una medida del cambio de energía asociado con la eliminación de un electrón del átomo para formar un catión. Por ejemplo, la primera energía de ionización del Cl(*g*), 1251 kJ/mol, es el cambio de energía asociado con el proceso

$$\textit{Energía de ionización: } \underset{[Ne]3s^2 3p^5}{Cl(g)} \longrightarrow \underset{[Ne]3s^2 3p^4}{Cl^+(g)} + e^- \qquad \Delta E = 1251 \text{ kJ/mol} \qquad [7.4]$$

El valor positivo de la energía de ionización significa que se debe dar energía al átomo para eliminar el electrón.

La mayoría de los átomos pueden ganar electrones para formar aniones. El cambio de energía que ocurre cuando un electrón se agrega a un átomo gaseoso se conoce como **afinidad electrónica**, ya que mide la atracción, o *afinidad*, del átomo por el electrón añadido. En la mayoría de los átomos, se libera energía cuando se añade un electrón. Por ejemplo, la adición de un electrón a un átomo de cloro se ve acompañada por un cambio de energía de −349 kJ/mol; el signo negativo indica que se libera energía durante el proceso. Por lo tanto, decimos que la afinidad electrónica del Cl es −349 kJ/mol:*

$$\textit{Afinidad electrónica: } \underset{[Ne]3s^2 3p^5}{Cl(g)} + e^- \longrightarrow \underset{[Ne]3s^2 3p^6}{Cl^-(g)} \qquad \Delta E = -349 \text{ kJ/mol} \qquad [7.5]$$

Es importante comprender la diferencia entre la energía de ionización y la afinidad electrónica: la primera mide la facilidad con que un átomo *pierde* un electrón, mientras que la afinidad electrónica mide la facilidad con que un átomo *gana* un electrón.

Cuanto mayor sea la atracción entre un átomo dado y un electrón añadido, más negativa será la afinidad electrónica del átomo. En el caso de algunos elementos, como los gases nobles, la afinidad electrónica tiene un valor positivo, lo que significa que el anión tiene mayor energía que el átomo y el electrón por separado:

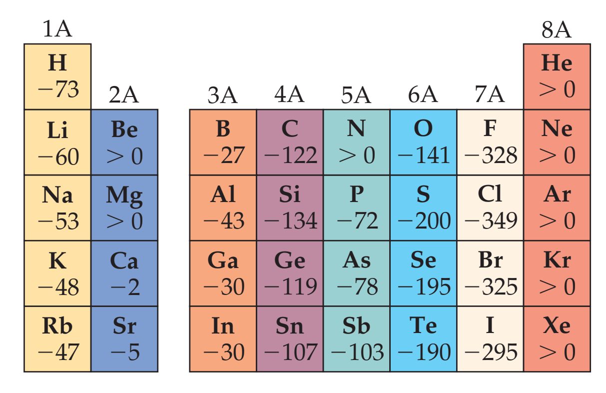
$$\underset{[Ne]3s^2 3p^6}{Ar(g)} + e^- \longrightarrow \underset{[Ne]3s^2 3p^6 4s^1}{Ar^-(g)} \qquad \Delta E > 0 \qquad [7.6]$$

*Para la afinidad electrónica se utilizan dos convenciones de signos. En la mayoría de los libros, incluyendo este, se utiliza la convención de signos termodinámicos: un signo negativo indica que la adición de un electrón es un proceso exotérmico, como en la afinidad electrónica dada para el cloro, −349 kJ/mol. Sin embargo, históricamente la afinidad electrónica se ha definido como la energía liberada cuando se agrega un electrón a un átomo o ion en estado gaseoso. Como se liberan 349 kJ/mol al agregar un electrón al Cl(g), la afinidad electrónica con esta convención sería de +349 kJ/mol.



IMAGINE

¿Cuál de los grupos que aquí se muestran tienen las afinidades electrónicas más negativas? ¿Por qué esto tiene sentido?



▲ FIGURA 7.11 Afinidad electrónica en kJ/mol para bloques de elementos seleccionados *s* y *p*.

El hecho de que la afinidad electrónica sea un número positivo significa que un electrón no se unirá a un átomo de Ar; el ion Ar^- es inestable y no se forma.

La ◀ **FIGURA 7.11** muestra las afinidades electrónicas de los elementos que se encuentran en los bloques *s* y *p*, en los primeros cinco periodos de la tabla. Observe que las tendencias en la afinidad electrónica no son tan evidentes como en el caso de la energía de ionización. Los halógenos, a los que solo les falta un electrón para tener una subcapa *p* llena, tienen las afinidades electrónicas más negativas. Al ganar un electrón, un átomo de un halógeno forma un ion negativo estable que tiene una configuración de gas noble (ecuación 7.5). Sin embargo, para agregar un electrón a un gas noble es necesario que el electrón se encuentre en una subcapa vacía de mayor energía en el átomo (ecuación 7.6). Debido a que ocupar una subcapa de mayor energía es desfavorable energéticamente, la afinidad electrónica es sumamente positiva. Las afinidades electrónicas del Be y Mg son positivas por la misma razón; el electrón añadido residiría en una subcapa previamente vacía *p*, de mayor energía.

Las afinidades electrónicas del grupo de elementos 5A también son interesantes. Como estos elementos tienen subcapas *p* semillenas, el electrón añadido debe colocarse en un orbital que ya está ocupado, lo que da como resultado repulsiones electrón-electrón más fuertes. Como consecuencia, estos elementos tienen afinidades electrónicas positivas (N), o menos negativas que sus vecinos a la izquierda (P, As, Sb). Recuerde que en la sección 7.4 vimos una discontinuidad en las tendencias periódicas regulares para la primera energía de ionización, lo cual se debe a la misma razón.

Las afinidades electrónicas no cambian demasiado cuando descendemos por un grupo. Por ejemplo, considere las afinidades electrónicas de los halógenos (figura 7.11). En el caso del F, el electrón añadido entra en un orbital 2*p*, en el caso del Cl en un orbital 3*p*, en el del Br en un orbital 4*p*, y así sucesivamente. Por lo tanto, conforme nos movemos de F a I, la distancia promedio entre el electrón añadido y el núcleo aumenta continuamente, lo que ocasiona que la atracción electrón-núcleo disminuya. Sin embargo, el orbital que contiene el electrón más externo está cada vez más disperso, por lo que, cuando nos movemos de F a I, las repulsiones electrón-electrón también se reducen. Como resultado, la reducción de la atracción electrón-núcleo se contrarresta con la reducción de las repulsiones electrón-electrón.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la relación entre el valor para la primera energía de ionización de un ion Cl^-(*g*) y la afinidad electrónica del Cl(*g*)?

7.6 METALES, NO METALES Y METALOIDES

Los radios atómicos, energías de ionización y afinidades electrónicas son propiedades de los átomos individuales. Sin embargo, con excepción de los gases nobles, ninguno de los elementos existe en la naturaleza como átomos individuales. Para comprender un poco mejor las propiedades de los elementos, también debemos analizar las tendencias periódicas en las propiedades de grandes grupos de átomos.

Los elementos pueden agruparse ampliamente en las categorías de metales, no metales y metaloides (▶ **FIGURA 7.12**).  (Sección 2.5) Algunas de las propiedades que distinguen a los metales y a los no metales se resumen en la ▼ **TABLA 7.3**.

TABLA 7.3 • Propiedades características de los metales y los no metales

Metales	No metales
Tienen un acabado brillante; diferentes colores, aunque la mayoría son plateados	No tienen brillo; diferentes colores
Los sólidos son maleables y dúctiles	Los sólidos son generalmente quebradizos; algunos son duros y otros blandos
Son buenos conductores del calor y la electricidad	Son malos conductores del calor y la electricidad
La mayoría de los óxidos metálicos son sólidos iónicos básicos	La mayoría de los óxidos no metálicos son sustancias moleculares que forman disoluciones ácidas
Tienden a formar cationes en disoluciones acuosas	Tienden a formar aniones u oxianiones en disoluciones acuosas

IMAGINE

Observe que el germanio, Ge, es un metaloide, pero el estaño, Sn, es un metal. ¿Qué cambios en las propiedades atómicas piensa que son importantes para explicar esta diferencia?

Aumenta el carácter metálico (←)

Aumenta el carácter metálico (↓)

1A 1	2A 2	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8	8B 9	8B 10	1B 11	2B 12	3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cp	113	114	115	116	117	118

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

Metales
Metaloides
No metales

◀ **FIGURA 7.12 Metales, metaloides y no metales.**

En las secciones siguientes, estudiaremos algunos patrones comunes de reactividad a través de la tabla periódica. En los últimos capítulos examinaremos con mayor profundidad la reactividad de los no metales y de los metales.

Cuantas más propiedades físicas y químicas de los metales presente un elemento, mayor es su **carácter metálico**. Como se indicó en la figura 7.12, el carácter metálico por lo general aumenta conforme descendemos en un grupo de la tabla periódica, y disminuye cuando nos movemos de izquierda a derecha en un periodo. Ahora analicemos las relaciones cercanas que existen entre las configuraciones electrónicas y las propiedades de los metales, no metales y metaloides.

Metales

La mayoría de los elementos metálicos presentan un acabado brillante que asociamos con los metales (▶ **FIGURA 7.13**). Los metales conducen el calor y la electricidad. En general, son maleables (se pueden golpear hasta formar láminas delgadas) y dúctiles (se pueden estirar para formar alambres). Todos son sólidos a temperatura ambiente, excepto el mercurio (punto de fusión = −39 °C), el cual es líquido. Dos metales se funden a una temperatura ligeramente superior a la ambiente, el cesio a 28.4 °C, y el galio a 29.8 °C. En el otro extremo, muchos metales se funden a temperaturas muy elevadas. Por ejemplo, el cromo se funde a 1900 °C.



▲ **FIGURA 7.13 Los metales son brillantes y maleables.**

Los metales suelen tener energías de ionización bajas; por lo tanto, tienden a formar iones positivos con relativa facilidad. Como resultado, los metales se oxidan (pierden electrones) cuando experimentan reacciones químicas. Entre las propiedades atómicas fundamentales (radio, configuración electrónica y afinidad electrónica, entre otras), la primera energía de ionización es el mejor indicador de si un elemento se comportará como un metal o como un no metal.

La ▶ **FIGURA 7.14** muestra los estados de oxidación de algunos iones representativos, tanto de metales como de no metales. Como vimos en la sección 2.7, la carga de cualquier ion metálico alcalino en sus compuestos siempre es 1+, y la de cualquier metal alcalinotérreo siempre es 2+. En el caso de los átomos que pertenecen a cualquiera de estos grupos, los electrones externos *s* son fáciles de perder, lo que da lugar a una configuración electrónica de gas noble. En el caso de los metales que pertenecen a grupos con orbitales *p* parcialmente ocupados (grupos 3A a 7A), los cationes observados se forman perdiendo solo los electrones externos *p* (como el Sn^{2+}), o los electrones externos *s* y *p* (como el Sn^{4+}). La carga de los iones de metales de transición no sigue un patrón evidente. Una de las principales características de los metales de transición es su capacidad de formar más de un catión. Por ejemplo, el hierro puede ser 2+ en algunos compuestos y 3+ en otros.



PIÉNSELO UN POCO

Describa una relación general entre las tendencias del carácter metálico y las de la energía de ionización.

IMAGINE

La línea roja en escalera divide a los metales de los no metales. ¿Cómo divide esta línea a los estados de oxidación comunes?

1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A
H^+																H^-	GASES NOBLES
Li^+														N^{3-}	O^{2-}	F^-	
Na^+	Mg^{2+}	Metales de transición										Al^{3+}		P^{3-}	S^{2-}	Cl^-	
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+} V^{4+}	Cr^{3+}	Mn^{2+} Mn^{4+}	Fe^{2+} Fe^{3+}	Co^{2+} Co^{3+}	Ni^{2+}	Cu^+ Cu^{2+}	Zn^{2+}				Se^{2-}	Br^-	
Rb^+	Sr^{2+}								Pd^{2+}	Ag^+	Cd^{2+}		Sn^{2+} Sn^{4+}	Sb^{3+} Sb^{5+}	Te^{2-}	I^-	
Cs^+	Ba^{2+}								Pt^{2+}	Au^+ Au^{3+}	Hg_2^{2+} Hg^{2+}		Pb^{2+} Pb^{4+}	Bi^{3+} Bi^{5+}			

▲ **FIGURA 7.14 Estados de oxidación representativos de los elementos.** Observe que el hidrógeno tiene tanto números de oxidación positivos como negativos, +1 y −1.

Los compuestos de metales con no metales tienden a ser sustancias iónicas. Por ejemplo, la mayoría de los óxidos y halogenuros metálicos son sólidos iónicos. Para ilustrar esto tenemos la reacción entre el metal níquel y el oxígeno que produce óxido de níquel, un sólido iónico que contiene iones Ni^{2+} y O^{2-}:

$$2\,Ni(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NiO(s) \qquad [7.7]$$

Los óxidos son muy importantes por la gran abundancia de oxígeno en nuestro ambiente.

La mayoría de los óxidos metálicos son básicos. Aquellos que se disuelven en agua reaccionan para formar hidróxidos metálicos, como en los siguientes ejemplos:

$$\text{Óxido metálico} + \text{agua} \longrightarrow \text{hidróxido metálico}$$

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(ac) \qquad [7.8]$$

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) \qquad [7.9]$$

La basicidad de los óxidos metálicos se debe al ion óxido, el cual reacciona con agua de acuerdo con la ecuación iónica neta:

$$O^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(ac) \qquad [7.10]$$

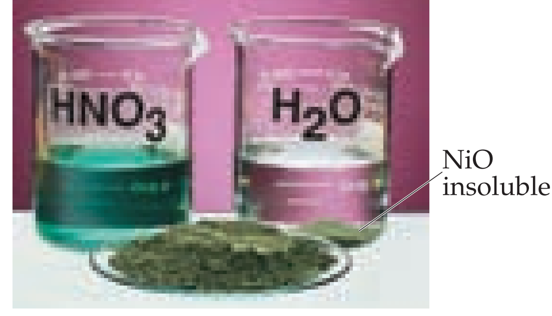
Los óxidos metálicos que son insolubles en agua demuestran su basicidad reaccionando con ácidos para formar una sal más agua, como se muestra en la ▼ **FIGURA 7.15**:

$$\text{Óxido metálico} + \text{ácido} \longrightarrow \text{sal} + \text{agua}$$

$$NiO(s) + 2\,HNO_3(ac) \longrightarrow Ni(NO_3)_2(ac) + H_2O(l) \qquad [7.11]$$



Óxido de níquel(II) (NiO), ácido nítrico (HNO_3) y agua



El NiO es insoluble en agua, pero reacciona con HNO_3 con lo que se obtiene una disolución verde de la sal $Ni(NO_3)_2$

► **FIGURA 7.15 Los óxidos metálicos reaccionan con ácidos.** El NiO no se disuelve en agua, pero reacciona con ácido nítrico (HNO_3), con lo que se obtiene una disolución verde de $Ni(NO_3)_2$.

EJERCICIO RESUELTO 7.8 Óxidos metálicos

a) ¿Esperaría que el óxido de escandio fuera un sólido, un líquido o un gas, a temperatura ambiente? ***b***) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción de óxido de escandio con ácido nítrico.

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Se nos pregunta sobre una propiedad física del óxido de escandio (su estado a temperatura ambiente) y sobre una propiedad química (cómo reacciona con ácido nítrico).

Solución

a) Como el óxido de escandio es el óxido de un metal, esperaríamos que fuera un sólido iónico. De hecho lo es, con un punto de fusión muy alto de 2485 °C.

b) En sus compuestos, el escandio tiene una carga 3+, Sc^{3+}; el ion óxido es O^{2-}. Como consecuencia, la fórmula del óxido de escandio es Sc_2O_3. Los óxidos metálicos tienden a ser básicos y, por lo tanto, a reaccionar con ácidos para formar una sal más agua. En este caso, la sal es nitrato de escandio, $Sc(NO_3)_3$. La ecuación química balanceada es:

$$Sc_2O_3(s) + 6\,HNO_3(ac) \longrightarrow 2\,Sc(NO_3)_3(ac) + 3\,H_2O(l)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación química balanceada para la reacción entre el óxido de cobre(II) y el ácido sulfúrico.

Respuesta: $CuO(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow CuSO_4(ac) + H_2O(l)$

No metales

Los no metales pueden ser sólidos, líquidos o gases. No son brillantes y, en general, son malos conductores del calor y la electricidad. Sus puntos de fusión son más bajos que los correspondientes a los metales (aunque el diamante, una forma del carbono, se funde a 3570 °C). En condiciones ordinarias, existen siete no metales como moléculas diatómicas. Cinco de ellos son gases (H_2, N_2, O_2, F_2 y Cl_2), uno es un líquido (Br_2), y uno más es un sólido volátil (I_2). Si excluimos a los gases nobles, los no metales restantes son sólidos que pueden ser duros, como el diamante, o blandos, como el azufre (► **FIGURA 7.16**).



▲ **FIGURA 7.16 El azufre, conocido en la Edad Media como "piedra sulfúrea" es un no metal.**

Debido a sus afinidades electrónicas negativas relativamente grandes, los no metales tienden a ganar electrones cuando reaccionan con metales. Por ejemplo, la reacción del aluminio con bromo produce el compuesto iónico bromuro de aluminio,

$$2\,Al(s) + 3\,Br_2(l) \longrightarrow 2\,AlBr_3(s) \qquad [7.12]$$

Un no metal generalmente ganará suficientes electrones para llenar su subcapa más externa ocupada *p*, para dar una configuración electrónica de gas noble. Por ejemplo, el átomo de bromo gana un electrón para llenar su subcapa 4*p*:

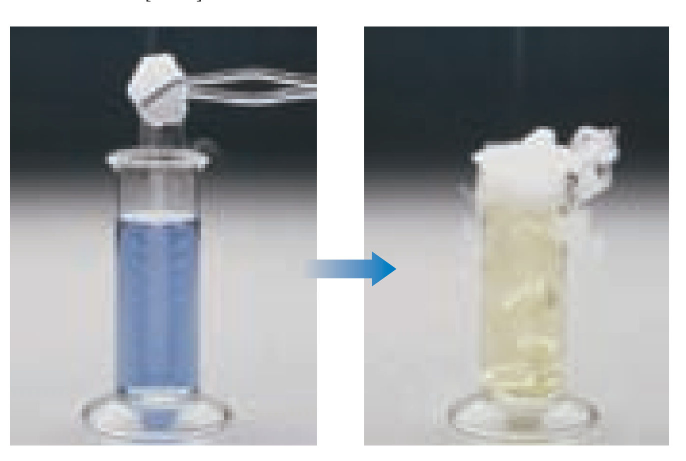
$$Br\ ([Ar]4s^2 3d^{10} 4p^5) + e^- \Rightarrow Br^-\ ([Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6)$$

Los compuestos formados únicamente por no metales, por lo general, son sustancias moleculares que tienden a ser gases, líquidos o sólidos, de bajo punto de fusión, a temperatura ambiente. Como ejemplos se incluyen los hidrocarburos comunes que usamos como combustibles (metano, CH_4; propano C_3H_8; octano, C_8H_{18}) y los gases HCl, NH_3 y H_2S. Muchos medicamentos son moléculas compuestas de C, H, N, O y otros no metales. Por ejemplo, la fórmula molecular para el Celebrex es $C_{17}H_{14}F_3N_3O_2S$. *La mayoría de los óxidos no metálicos son ácidos*, lo que significa que al disolverse en agua reaccionan para formar ácidos:

$$\text{Óxido no metálico} + \text{agua} \longrightarrow \text{ácido}$$

$$CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2CO_3(ac) \qquad [7.13]$$

$$P_4O_{10}(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_4(ac) \qquad [7.14]$$



▲ **FIGURA 7.17 Reacción de CO_2 con agua que contiene un indicador azul de bromotimol.** Inicialmente, el color azul nos indica que el agua es ligeramente básica. Cuando se agrega un trozo de dióxido de carbono sólido ("hielo seco"), el color cambia a amarillo, lo que indica que se trata de una disolución ácida. El humo se debe a las gotas de agua en el aire que se condensan por medio del frío gas CO_2.

La reacción del dióxido de carbono con agua (► **FIGURA 7.17**) explica la acidez del agua carbonatada y, hasta cierto punto, la del agua de lluvia. Como el azufre está presente en el petróleo y el carbón, su combustión produce dióxido y trióxido de azufre. Estas sustancias se disuelven en agua para producir *lluvia ácida*, un problema de contaminación importante

en muchas partes del mundo. Al igual que los ácidos, la mayoría de los óxidos no metálicos se disuelven en soluciones básicas para formar una sal más agua:

$$\text{Óxido no metálico} + \text{base} \longrightarrow \text{sal} + \text{agua}$$

$$CO_2(g) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Na_2CO_3(ac) + H_2O(l) \qquad [7.15]$$

PIÉNSELO UN POCO

Un compuesto ACl_3 (A es un elemento) tiene un punto de fusión de −112 °C. ¿Esperaría que el compuesto fuera una sustancia molecular o iónica? Si se le dijera que el elemento A es escandio (Sc) o fósforo (P), ¿cuál pensaría que sería la opción más probable?

EJERCICIO RESUELTO 7.9 Óxidos no metálicos

Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones de dióxido de selenio sólido con ***a***) agua, ***b***) hidróxido de sodio acuoso.

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Primero vemos que el selenio (Se) es un no metal. Por lo tanto, debemos escribir ecuaciones químicas para la reacción de un óxido no metálico, primero con agua y luego con una base, NaOH. Los óxidos no metálicos son ácidos y reaccionan con agua para formar un ácido, y con bases para formar una sal y agua.

Solución

a) La reacción del dióxido de selenio con agua es como la del dióxido de carbono (ecuación 7.13):

$$SeO_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SeO_3(ac)$$

(No importa que el SeO_2 sea un sólido y el CO_2 un gas en condiciones ambientales; lo importante es que ambos son óxidos no metálicos solubles en agua).

b) La reacción con hidróxido de sodio es como la reacción resumida por la ecuación 7.15:

$$SeO_2(s) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Na_2SeO_3(ac) + H_2O(l)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

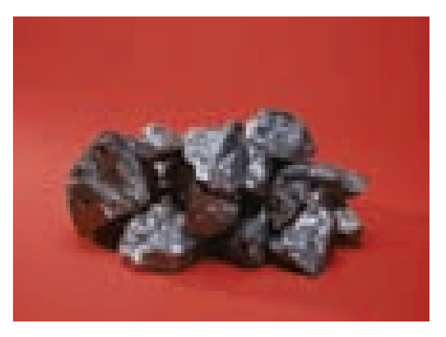
Escriba la ecuación química balanceada para la reacción de hexaóxido de tetrafósforo con agua.

Respuesta: $P_4O_6(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_3(ac)$

Metaloides

Los metaloides tienen propiedades intermedias entre las de los metales y las de los no metales. Pueden tener *algunas* propiedades metálicas características pero carecer de otras. Por ejemplo, el silicio *parece* un metal (◀ **FIGURA 7.18**), pero es quebradizo en lugar de maleable y no conduce el calor y la electricidad tan bien como los metales. Los compuestos de metaloides pueden tener características tanto de compuestos metálicos como de no metálicos.

Varios metaloides, en especial el silicio, son semiconductores eléctricos y son los principales elementos utilizados en la fabricación de circuitos integrados y chips de computadoras. Una de las razones por las que los metaloides como el silicio pueden utilizarse en circuitos integrados es que su conductividad eléctrica es intermedia entre la de los metales y la de los no metales. El silicio muy puro es un aislante eléctrico, pero su conductividad puede aumentar considerablemente por la adición de impurezas específicas llamadas *dopantes*. Esta modificación ofrece un mecanismo para controlar la conductividad eléctrica a través del manejo de la composición química. Retomaremos este tema en el capítulo 12.



▲ **FIGURA 7.18 Silicio elemental.** Aunque parece un metal, el silicio es un metaloide, es quebradizo y no es un buen conductor del calor ni la electricidad.

7.7 TENDENCIAS PARA LOS METALES DE LOS GRUPOS 1A Y 2A

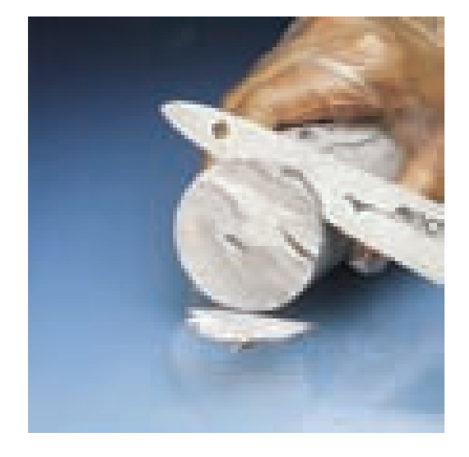
Como hemos visto, los elementos de un grupo poseen similitudes generales. Sin embargo, también existen tendencias cuando nos movemos a través de un grupo. En esta sección utilizaremos la tabla periódica y nuestro conocimiento sobre configuraciones electrónicas para analizar la química de los **metales alcalinos** y de los **metales alcalinotérreos**.

TABLA 7.4 • Algunas propiedades de los metales alcalinos

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm^3)	Radio atómico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Litio	$[He]2s^1$	181	0.53	1.34	520
Sodio	$[Ne]3s^1$	98	0.97	1.54	496
Potasio	$[Ar]4s^1$	63	0.86	1.96	419
Rubidio	$[Kr]5s^1$	39	1.53	2.11	403
Cesio	$[Xe]6s^1$	28	1.88	2.25	376

Grupo 1A: Metales alcalinos

Los metales alcalinos son sólidos metálicos blandos (▶ **FIGURA 7.19**). Todos tienen propiedades metálicas características como brillo metálico plateado y altas conductividades térmicas y eléctricas. El nombre *alcalino* proviene de una palabra árabe que significa "cenizas". Los primeros químicos aislaron muchos compuestos del sodio y el potasio, dos metales alcalinos, a partir de las cenizas de la madera.



▲ **FIGURA 7.19** **El sodio, como los otros metales alcalinos, es bastante suave como para poderse cortar con un cuchillo.**

Como se muestra en la ▲ **TABLA 7.4** los metales alcalinos tienen bajas densidades y puntos de fusión, y estas propiedades varían de forma bastante regular al aumentar el número atómico. Vemos las tendencias habituales a medida que avanzamos por el grupo, como aumentar el radio atómico y disminuir la primera energía de ionización. El metal alcalino de un periodo dado tiene el más bajo valor de I_1 en este (figura 7.9), lo que refleja la relativa facilidad con la que su electrón *s* exterior se puede eliminar. Como resultado, los metales alcalinos son muy reactivos, ya que fácilmente pierden un electrón para formar iones con una carga 1+. (Sección 2.7)

Los metales alcalinos existen en la naturaleza solo como compuestos. El sodio y el potasio son relativamente abundantes en la corteza terrestre, en el agua de mar y en los sistemas biológicos, generalmente como los cationes de compuestos iónicos. Los metales alcalinos se combinan directamente con la mayoría de los no metales. Por ejemplo, reaccionan con el hidrógeno para formar hidruros y con el azufre para formar sulfuros:

$$2\,M(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,MH(s) \qquad [7.16]$$

$$2\,M(s) + S(s) \longrightarrow M_2S(s) \qquad [7.17]$$

donde M representa cualquiera de los metales alcalinos. En los hidruros de los metales alcalinos (LiH, NaH, entre otros), el hidrógeno se presenta como H^-, conocido como **ion hidruro**. Este ion, el cual es un átomo de hidrógeno que ha *ganado* un electrón, es diferente del ion hidrógeno, H^+, que se forma cuando un átomo de hidrógeno *pierde* su electrón.

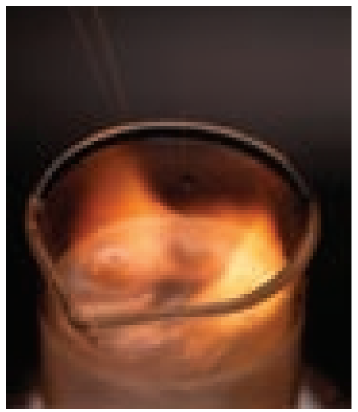
Los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con agua, para producir gas hidrógeno y una disolución de hidróxido del metal:

$$2\,M(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,MOH(ac) + H_2(g) \qquad [7.18]$$

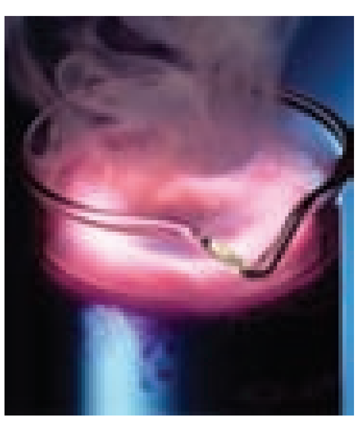
Estas reacciones son muy exotérmicas. En muchos casos se genera suficiente calor para encender al H_2 y producir fuego o, a veces, incluso una explosión (▼ **FIGURA 7.20**). Esta reacción es más violenta para los metales alcalinos pesados, de acuerdo con sus energías bajas de ionización.



Li

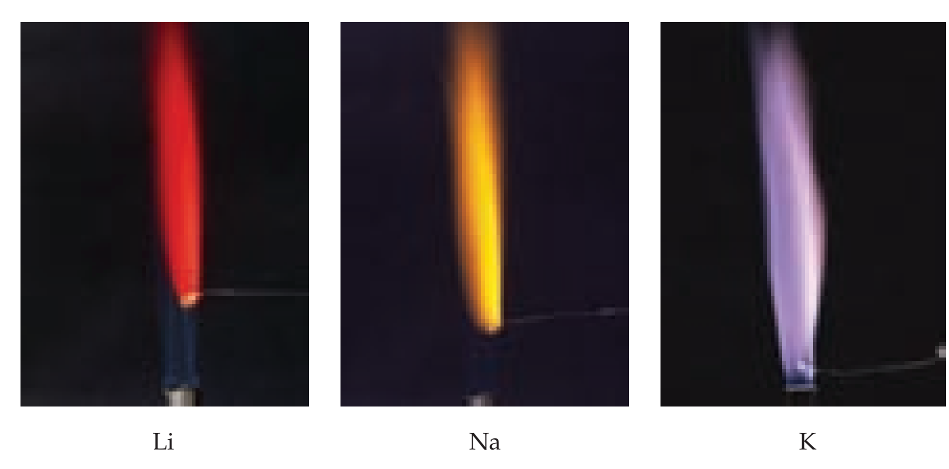


Na



K

◀ **FIGURA 7.20** **Los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con agua.**



▲ **FIGURA 7.21 Colocados en una flama, los iones de metal alcalino emiten luz de una longitud de onda característica.**

Las reacciones entre los metales alcalinos y el oxígeno son más complejas. Generalmente se forman óxidos metálicos que contienen al ion O^{2-}:

$$4\,Li(s) + O_2(g) \longrightarrow \underset{\text{óxido de litio}}{2\,Li_2O(s)} \qquad [7.19]$$

Cuando se disuelven en agua, el Li_2O y otros óxidos metálicos solubles forman iones de hidróxido a partir de la reacción de iones O^{2-} con H_2O (ecuación 7.10). En cambio, los demás metales alcalinos reaccionan con oxígeno formando *peróxidos* metálicos, los cuales contienen al ion $O_2{}^{2-}$.

$$2\,Na(s) + O_2(g) \longrightarrow \underset{\text{peróxido de sodio}}{Na_2O_2(s)} \qquad [7.20]$$

El potasio, el rubidio y el cesio también forman compuestos que contienen al ion $O_2{}^{-}$, al que llamamos *ion superóxido*. Por ejemplo, el potasio forma superóxido de potasio, KO_2:

$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow \underset{\text{superóxido de potasio}}{KO_2(s)} \qquad [7.21]$$

Observe que las reacciones que muestran las ecuaciones 7.20 y 7.21 son de cierto modo sorprendentes; en la mayoría de los casos, la reacción de oxígeno con un metal forma el óxido metálico.

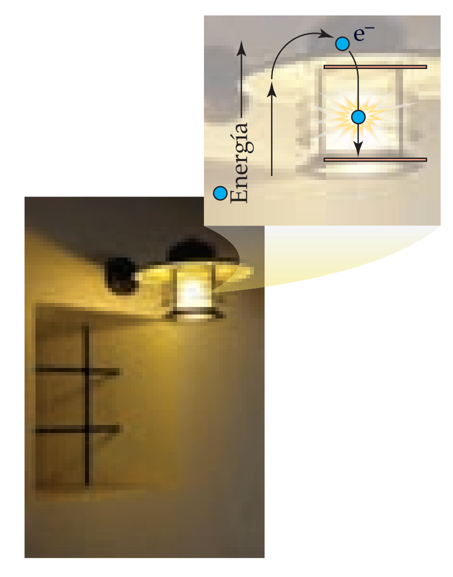
Como es evidente en las ecuaciones 7.18 a 7.21, los metales alcalinos son extremadamente reactivos frente al agua y el oxígeno. Debido a esto, los metales se almacenan sumergidos en un hidrocarburo líquido, como el aceite mineral o el queroseno.

Aunque los iones de metales alcalinos son incoloros, cada uno emite un color característico cuando se coloca en una flama (▲ **FIGURA 7.21**). Los iones de metales alcalinos se reducen a átomos metálicos gaseosos en la región central de la flama. La elevada temperatura de la flama excita entonces al electrón de valencia hacia un orbital de mayor energía, ocasionando que el átomo se encuentre en un estado excitado. Después, el átomo emite energía en forma de luz visible cuando el electrón regresa al orbital de menor energía, y el átomo vuelve a su estado basal. La luz emitida está en una longitud de onda específica para cada elemento, justo como vimos antes para las líneas espectrales del hidrógeno y el sodio (Sección 6.3). La emisión amarilla característica del sodio es la base para las lámparas de vapor de sodio (◀ **FIGURA 7.22**).



IMAGINE

Si tuviéramos lámparas de vapor de potasio, ¿de qué color serían?



▲ **FIGURA 7.22 La característica luz amarilla de una lámpara de sodio es el resultado de electrones en el orbital 3*p* de alta energía cayendo a orbitales 3*s* de baja energía.** La energía de brecha corresponde a la energía de la luz amarilla.

PIÉNSELO UN POCO

El cesio metálico tiende a ser el más reactivo de los metales alcalinos estables (el francio, elemento número 87, es radiactivo y aún no se ha estudiado a profundidad). ¿Cuál de las propiedades *atómicas* del Cs es la principal responsable de su gran reactividad?

EJERCICIO RESUELTO 7.10 **Reacciones de un metal alcalino**

Escriba una ecuación balanceada que prediga la reacción del cesio metálico con ***a***) $Cl_2(g)$, ***b***) $H_2O(l)$, ***c***) $H_2(g)$.

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Debido a que el cesio es un metal alcalino, esperamos que su química se encuentre dominada por la oxidación del metal a iones Cs^+. Además, vemos que el Cs está muy abajo en la tabla periódica, lo que significa que estará entre los más activos de todos los metales y que, probablemente, reaccionará con las tres sustancias listadas.

Solución La reacción entre el Cs y el Cl_2 es una sencilla combinación entre los dos elementos, un metal y un no metal, para formar el compuesto iónico CsCl:

$$2\,Cs(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,CsCl(s)$$

De las ecuaciones 7.18 y 7.16, predecimos las reacciones del cesio con el agua y el hidrógeno, como se muestra a continuación:

$$2\,Cs(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,CsOH(ac) + H_2(g)$$

$$2\,Cs(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,CsH(s)$$

Las tres reacciones son rédox donde el cesio forma un ion Cs^+ en el producto. Los iones Cl^-, OH^- y H^- son iones 1−, lo que significa que los productos finales tienen una estequiometría 1:1 con el Cs^+.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre el metal potasio y el azufre elemental.

Respuesta: $2\,K(s) + S(s) \longrightarrow K_2S(s)$

LA QUÍMICA Y LA VIDA

EL SORPRENDENTE DESARROLLO DE LOS FÁRMACOS CON LITIO

Los iones de los metales alcalinos tienden a desempeñar una función poco interesante en la mayoría de las reacciones químicas. Como vimos en la sección 4.2, todas las sales de los iones de los metales alcalinos son solubles, y los iones son espectadores en la mayoría de las reacciones acuosas (con excepción de las que involucran metales alcalinos en su forma elemental, como en las ecuaciones 7.16 a 7.21). Sin embargo, estos iones desempeñan una función importante en la fisiología humana. Por ejemplo, los iones sodio y potasio son los componentes principales del plasma sanguíneo y del fluido intracelular, respectivamente, en concentraciones promedio de 0.1 *M*. Estos electrolitos actúan como portadores de cargas vitales en la función celular normal. En contraste, el ion litio (Li^+) no tiene una función conocida en la fisiología humana normal. Sin embargo, desde el descubrimiento del litio en 1817, se ha pensado que las sales de este elemento poseen poderes curativos casi místicos. Incluso hay afirmaciones de que los iones litio eran un componente en las fórmulas antiguas de la "fuente de la juventud". En 1927, C.L. Grigg empezó a comercializar una bebida que contenía litio. El original pero extenso nombre de la bebida era "Bib-Label Lithiated Lemon-Lime Soda", el cual pronto se cambió al más sencillo y conocido nombre 7Up® (▶ **FIGURA 7.23**).

Debido a las preocupaciones que manifestaba la Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos (Food and Drug Administration, FDA), se eliminó el litio del 7Up® a principios de la década de 1950. Casi al mismo tiempo, los psiquiatras descubrieron que el ion litio tiene un efecto terapéutico notable sobre el desorden mental conocido como *desorden afectivo bipolar* o *enfermedad maniaco-depresiva*. Más de 1 millón de estadounidenses padecen esta psicosis, con la que experimentan cambios de ánimo severos, desde una depresión profunda hasta euforia maniaca. El ion litio aminora estos cambios de ánimo y permite a los pacientes bipolares desenvolverse de forma más efectiva en la vida diaria.

La acción antipsicótica del Li^+ se descubrió por accidente a finales de la década de 1940 por el psiquiatra australiano John Cade, quien investigaba el uso del ácido úrico —un componente de la orina—, para tratar la enfermedad maniaco-depresiva. Cade administró el ácido a animales maniacos de laboratorio en la forma de su sal más soluble, urato de litio, y descubrió que muchos de los síntomas maniacos parecían desaparecer. Estudios posteriores mostraron que el ácido úrico no desempeña ninguna función en los efectos terapéuticos observados; en cambio, los iones Li^+, eran los responsables. Debido a que una sobredosis de litio puede ocasionar efectos secundarios severos en los humanos, incluyendo falla renal y la muerte, las sales de litio no fueron aprobadas como fármacos antipsicóticos para su consumo en humanos sino hasta 1970. En la actualidad, el Li^+ se administra usualmente de manera oral en la forma de Li_2CO_3, que es el componente activo de fármacos prescritos como el Eskalith®. Los fármacos con litio son efectivos en alrededor de 70% de los pacientes bipolares que lo toman.

En esta época de diseño de fármacos avanzados y biotecnología, el sencillo ion litio sigue siendo el tratamiento más efectivo para este desorden psicológico destructivo. Es sorprendente que a pesar de las intensas investigaciones, los científicos aún no comprenden por completo la acción bioquímica del litio que da lugar a sus efectos terapéuticos. Debido a sus similitudes con el ion Na^+, el ion Li^+ se incorpora al plasma sanguíneo, donde puede afectar el comportamiento de las células nerviosas y musculares. Como el ion Li^+ tiene un radio más pequeño que el ion Na^+ (figura 7.7), la forma en que el Li^+ interactúa con las moléculas de las células humanas es distinta a la manera en que el Na^+ interactúa con las moléculas. Otros estudios indican que el Li^+ altera la función de ciertos neurotransmisores, lo cual podría ocasionar su efectividad como fármaco antipsicótico.



▲ **FIGURA 7.23** **No más litio.** El refresco 7Up® contenía en un principio una sal de litio que aseguraba dar a la bebida beneficios para la salud, incluyendo "¡abundante energía, entusiasmo, cutis más claro, cabello lustroso y ojos brillantes!". El litio se eliminó de la bebida a principios de la década de 1950, casi al mismo tiempo en que se descubrió la acción antipsicótica del Li^+.

TABLA 7.5 • Algunas propiedades de los metales alcalinotérreos

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm^3)	Radio atómico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Berilio	$[He]2s^2$	1287	1.85	0.90	899
Magnesio	$[Ne]3s^2$	650	1.74	1.30	738
Calcio	$[Ar]4s^2$	842	1.55	1.74	590
Estroncio	$[Kr]5s^2$	777	2.63	1.92	549
Bario	$[Xe]6s^2$	727	3.51	1.98	503

Grupo 2A: Metales alcalinotérreos

Al igual que los metales alcalinos, todos los elementos del grupo 2A son sólidos a temperatura ambiente y tienen propiedades metálicas típicas (▲ **TABLA 7.5**). En comparación con los metales alcalinos, los alcalinotérreos son más duros y densos, y se funden a temperaturas más elevadas.

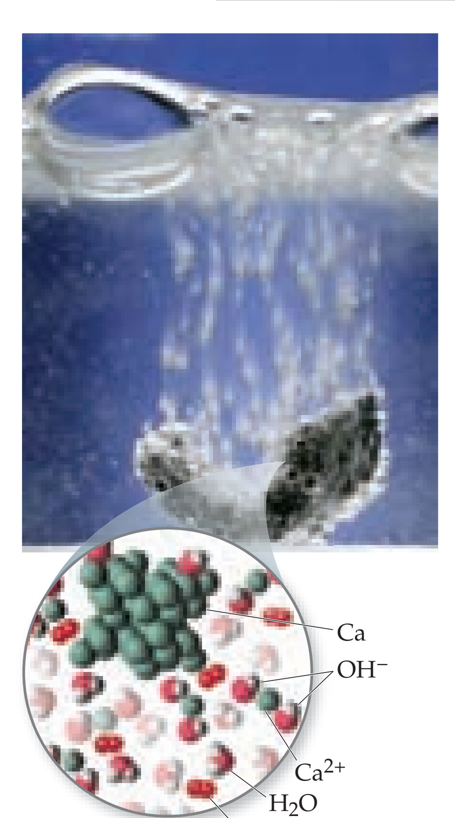
Las primeras energías de ionización de los elementos alcalinotérreos son bajas, pero no tanto como las de los metales alcalinos. Como consecuencia, los metales alcalinotérreos son menos reactivos que sus vecinos, los metales alcalinos. Como vimos en la sección 7.4, la facilidad con la que los elementos pierden electrones disminuye cuando nos movemos a través de la tabla periódica de izquierda a derecha, y aumenta cuando descendemos por un grupo. Por lo tanto, el berilio y el magnesio, los miembros más ligeros de los metales alcalinotérreos, son los menos reactivos.

La tendencia de reactividad creciente dentro del grupo se manifiesta por la forma en que los metales alcalinotérreos se comportan en presencia de agua. El berilio no reacciona con el agua ni con el vapor de agua, ni siquiera cuando se le calienta al rojo vivo. El magnesio reacciona lentamente con agua líquida y más fácilmente con vapor:

$$Mg(s) + H_2O(g) \longrightarrow MgO(s) + H_2(g) \qquad [7.22]$$

El calcio y los elementos debajo de este reaccionan fácilmente con el agua a temperatura ambiente (aunque con más lentitud que los metales alcalinos adyacentes a ellos en la tabla periódica). Por ejemplo, la reacción entre el calcio y el agua (◀ **FIGURA 7.24**) es

$$Ca(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + H_2(g) \qquad [7.23]$$



▲ **FIGURA 7.24 El calcio elemental reacciona con el agua.**

Las reacciones representadas en las ecuaciones 7.22 y 7.23 ilustran el patrón dominante en la reactividad de los elementos alcalinotérreos: tienden a perder sus dos electrones externos *s* y a formar iones 2+. Por ejemplo, el magnesio reacciona con cloro a temperatura ambiente para formar $MgCl_2$ y arde en el aire con un brillo deslumbrante para producir MgO:

$$Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow MgCl_2(s) \qquad [7.24]$$

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s) \qquad [7.25]$$

En presencia de O_2, el metal magnesio está protegido de muchas sustancias químicas por un delgado recubrimiento superficial de MgO insoluble en agua. Por lo tanto, aun cuando el Mg se encuentra en una posición elevada de la serie de actividad (Sección 4.4), puede incorporarse en aleaciones estructurales ligeras que se utilizan, por ejemplo, en las ruedas de automóviles. Los metales alcalinotérreos más pesados (Ca, Sr y Ba) son incluso más reactivos con los no metales que el magnesio.

Los iones alcalinotérreos más pesados emiten colores característicos cuando se calientan en una flama de alta temperatura. Las sales de estroncio producen el color rojo brillante de los fuegos artificiales, y las sales de bario, el color verde.

Al igual que sus vecinos, sodio y potasio, el magnesio y el calcio son relativamente abundantes en la Tierra y en el agua de mar, y son esenciales para los organismos vivos como cationes en los compuestos iónicos. El calcio es particularmente importante para el crecimiento y el mantenimiento de huesos y dientes.



PIÉNSELO UN POCO

Con frecuencia, el carbonato de calcio, $CaCO_3$, se usa como suplemento del calcio dietario para la salud de los huesos. Aunque el $CaCO_3(s)$ es insoluble en agua (tabla 4.1), se puede tomar oralmente para permitir la liberación de los iones $Ca^{2+}(ac)$ al sistema músculo-esquelético. ¿Por qué es este el caso? [*Sugerencia*: Recuerde las reacciones de los carbonatos metálicos que explicamos en la sección 4.3].

7.8 TENDENCIAS DE NO METALES SELECCIONADOS

Hidrógeno

El hidrógeno, primer elemento de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica $1s^1$, por lo cual su posición usual en la tabla periódica es arriba de los metales alcalinos. Sin embargo, el hidrógeno en realidad no pertenece a ningún grupo en particular. A diferencia de los metales alcalinos, es un no metal que se presenta como un gas diatómico incoloro, $H_2(g)$, en casi todas las condiciones.

Debido a la completa ausencia de protección nuclear de su único electrón, la energía de ionización del hidrógeno, 1312 kJ/mol, es más del doble que la de cualquier metal alcalino. De hecho, la energía de ionización del hidrógeno se compara con los valores I_1 de otros no metales, tales como el oxígeno y el cloro. Como resultado, el hidrógeno no pierde su electrón de valencia tan fácilmente como los metales alcalinos. En vez de ello, comparte su electrón con no metales, por lo que forma compuestos moleculares. La reacción entre el hidrógeno y otros no metales puede ser bastante exotérmica, como se hace evidente en la reacción de combustión entre el hidrógeno y el oxígeno para formar agua:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -571.7\text{ kJ} \qquad [7.26]$$

En la ecuación 7.16 vimos que el hidrógeno reacciona con metales activos para formar hidruros metálicos sólidos que contienen al ion hidruro, H^-. El hecho de que el hidrógeno puede ganar un electrón revela que en realidad no es un miembro de la familia de los metales alcalinos. De hecho, en términos de la reactividad química, el hidrógeno tiene más parecido con los halógenos que con los metales alcalinos.

Además de su habilidad para formar enlaces covalentes e hidruros metálicos, probablemente la característica más importante del hidrógeno sea su habilidad para perder su electrón y formar un catión. De hecho, la química acuosa del hidrógeno es dominada por el ion $H^+(ac)$. (Sección 4.1)

Grupo 6A: El grupo del oxígeno

Al recorrer hacia abajo el grupo 6A, existe un cambio de carácter no metálico a metálico (figura 7.12). El oxígeno, el azufre y el selenio son no metales típicos. El telurio es un metaloide, y el polonio, que es radiactivo y muy raro, es un metal. El oxígeno a temperatura ambiente es un gas incoloro; todos los demás miembros del grupo 6A son sólidos. Algunas de las propiedades físicas de los elementos del grupo 6A se presentan en la ▼ **TABLA 7.6**.

Como vimos en la sección 2.6, el oxígeno se encuentra en dos formas moleculares, O_2 y O_3. Ya que el O_2 es la forma más común, por lo general las personas se refieren a O_2 como "oxígeno", aunque el nombre *dioxígeno* es más descriptivo. A la forma O_3 se le llama **ozono**. Las dos formas del oxígeno son ejemplos de *alótropos* definidos como formas diferentes del mismo elemento en el mismo estado. (En este caso, ambas formas son gases). Aproximadamente el 21% del aire seco consta de moléculas de O_2. El ozono está presente en cantidades muy pequeñas en la atmósfera superior y en el aire contaminado. También se forma a partir de O_2 en descargas como las tormentas eléctricas.

$$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g) \qquad \Delta H^\circ = 284.6\text{ kJ} \qquad [7.27]$$

Esta reacción es extremadamente endotérmica, lo que nos indica que el O_3 es menos estable que el O_2.

Aunque tanto el O_2 como el O_3 son incoloros, por lo cual no absorben luz visible, el O_3 absorbe ciertas longitudes de onda de luz ultravioleta que el O_2 no puede. Debido a esa diferencia,

TABLA 7.6 • Algunas propiedades de los elementos del grupo 6A

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad	Radio atómico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Oxígeno	$[He]2s^22p^4$	−218	1.43 g/L	0.73	1314
Azufre	$[Ne]3s^23p^4$	115	1.96 g/cm^3	1.02	1000
Selenio	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	221	4.82 g/cm^3	1.16	941
Telurio	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	450	6.24 g/cm^3	1.35	869
Polonio	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	254	9.20 g/cm^3	—	812

la presencia del ozono en la atmósfera superior es benéfica, ya que filtra la luz UV dañina. El ozono y el dioxígeno tienen también propiedades químicas diferentes. El ozono, de olor acre, es un poderoso agente oxidante. Debido a esta propiedad, en ocasiones se agrega ozono al agua para exterminar las bacterias, o se utiliza en bajas concentraciones para purificar aire. Sin embargo, la reactividad del ozono también hace que su presencia en el aire contaminado cerca de la superficie de la Tierra sea perjudicial para la salud de los humanos.

El oxígeno tiene una gran tendencia a atraer electrones de otros elementos (para *oxidarlos*). El oxígeno en combinación con un metal casi siempre está presente como ion óxido, O^{2-}. Este ion tiene una configuración electrónica de gas noble y es muy estable. Como se muestra en la ecuación 7.26, la formación de óxidos no metálicos es con frecuencia muy exotérmica y, por lo tanto, energéticamente favorable.

En nuestra explicación de los metales alcalinos, mencionamos dos aniones del oxígeno menos comunes, el ion peróxido (O_2^{2-}) y el ion superóxido (O_2^{-}). Con frecuencia, los compuestos de estos iones reaccionan con ellos mismos para producir un óxido y O_2.

$$2\,H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -196.1\text{ kJ} \qquad [7.28]$$

Por esta razón, las botellas de peróxido de hidrógeno acuoso están selladas con tapas que pueden liberar el $O_2(g)$ producido antes de que la presión dentro de la botella sea demasiado grande (◀ **FIGURA 7.25**).

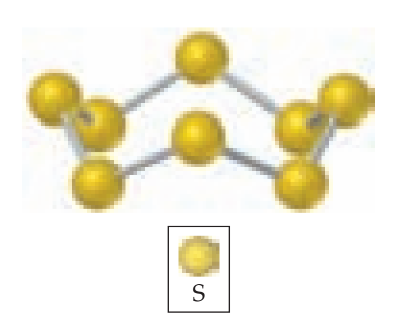


▲ **FIGURA 7.25 Disolución de peróxido de hidrógeno en botellas con tapas ventiladas.**

PIÉNSELO UN POCO

El peróxido de hidrógeno es sensible a la luz, por lo que se almacena en botellas de color marrón debido a que su enlace O—O es relativamente débil. Si suponemos que la botella marrón absorbe todas las longitudes de onda visibles de la luz (Sección 6.1), ¿cómo podría estimar la energía del enlace O—O en el peróxido de hidrógeno?

Después del oxígeno, el miembro más importante del grupo 6A es el azufre. Este elemento también existe en diversas formas alotrópicas, de las cuales la más común y estable es el sólido amarillo, cuya fórmula molecular es S_8. Esta molécula consiste en un anillo con ocho miembros de átomos de azufre (◀ **FIGURA 7.26**). Aun cuando el azufre sólido consta de anillos S_8, por lo general, en las ecuaciones químicas se escribe simplemente como S(*s*) para simplificar los coeficientes estequiométricos.



▲ **FIGURA 7.26 El azufre elemental existe como la molécula S_8.** A temperatura ambiente es la forma alotrópica más común del azufre.

Al igual que el oxígeno, el azufre tiende a ganar electrones de otros elementos para formar sulfuros, que contienen al ion S^{2-}. De hecho, casi todo el azufre presente en la naturaleza se encuentra en forma de sulfuros metálicos. El azufre se ubica en la tabla periódica debajo del oxígeno, y la tendencia del azufre para formar aniones sulfuro no es tan grande como la del oxígeno para formar iones óxido. Como resultado, la química del azufre es más compleja que la del oxígeno. De hecho, el azufre y sus compuestos (incluso aquellos que se encuentran en el carbón y el petróleo) pueden hacer combustión en presencia de oxígeno. El producto principal es el dióxido de azufre, un contaminante importante:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad [7.29]$$

Debajo del azufre en el grupo 6A está el selenio, Se. Este elemento relativamente raro es esencial, en trazas, para la vida, aunque es tóxico en dosis elevadas. Hay muchas formas alotrópicas de Se, incluyendo varias estructuras de anillo de ocho miembros que se asemejan al anillo S_8.

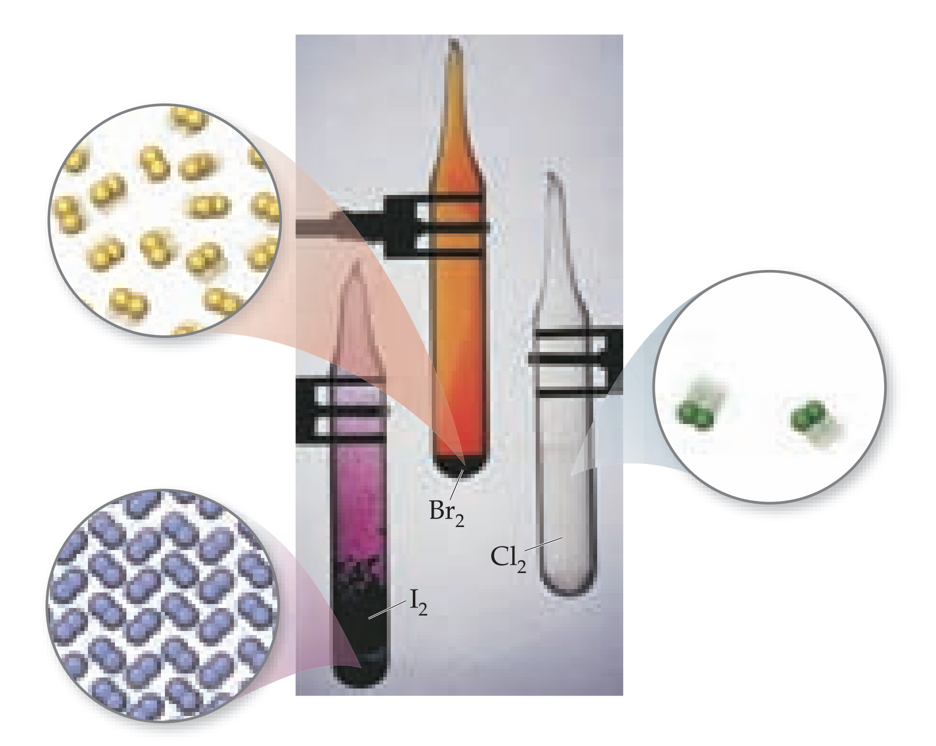
El siguiente elemento en el grupo es telurio, Te. Su estructura elemental es incluso más compleja que la del Se, que consiste en largas cadenas torcidas de enlaces Te—Te. Tanto Se como Te favorecen el estado de oxidación −2, al igual que O y S.

De O a S y de Se a Te, los elementos forman moléculas más y más grandes y cada vez más metálicas. La estabilidad térmica del grupo de compuestos 6A con hidrógeno disminuye hacia abajo en la columna: $H_2O > H_2S > H_2Se > H_2Te$, siendo H_2O, agua, el más estable de la serie.

Grupo 7A: Halógenos

Algunas de las propiedades de los elementos del grupo 7A, los **halógenos**, están dadas en la ▶ **TABLA 7.7**. El astato, que es extremadamente raro y radiactivo, se omite debido a que muchas de sus propiedades aún se desconocen.

A diferencia de los elementos del grupo 6A, todos los halógenos son no metales típicos. Sus puntos de fusión y ebullición se incrementan con el aumento del número atómico. El flúor y el cloro son gases a temperatura ambiente, el bromo es un líquido y el yodo, un sólido. Cada elemento consiste en moléculas diatómicas: F_2, Cl_2, Br_2 y I_2 (▶ **FIGURA 7.27**).



◀ **FIGURA 7.27 Los halógenos elementales existen como moléculas diatómicas.**

TABLA 7.7 • Algunas propiedades de los halógenos

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad	Radio atómico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Flúor	$[He]2s^22p^5$	−220	1.69 g/L	0.71	1681
Cloro	$[Ne]3s^23p^5$	−102	3.12 g/L	0.99	1251
Bromo	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	−7.3	3.12 g/cm^3	1.14	1140
Yodo	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	114	4.94 g/cm^3	1.33	1008

 **PIÉNSELO UN POCO**

Los halógenos no existen como moléculas X_8 como el azufre y el selenio. ¿Podría explicar por qué?

Los halógenos tienen afinidades electrónicas altamente negativas (figura 7.11). Por ello, no es sorprendente que la química de los halógenos esté dominada por su tendencia a ganar electrones de otros elementos para formar iones halogenuro, X^- (en muchas ecuaciones X se utiliza para indicar cualquiera de los elementos halógenos). El flúor y el cloro son más reactivos que el bromo y el yodo. De hecho, el flúor remueve los electrones de casi cualquier sustancia con la que entra en contacto, incluso el agua, y por lo general lo hace de forma muy exotérmica, como en los ejemplos siguientes:

$$2\,H_2O(l) + 2\,F_2(g) \longrightarrow 4\,HF(ac) + O_2(g) \qquad \Delta H = -758.9\text{ kJ} \qquad [7.30]$$

$$SiO_2(s) + 2\,F_2(g) \longrightarrow SiF_4(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = -704.0\text{ kJ} \qquad [7.31]$$

Como resultado, el flúor gaseoso es peligroso y difícil de utilizar en el laboratorio, por lo que se requiere equipo especial.

El cloro es el halógeno más útil industrialmente. En 2008, la producción total fue de 9525 millones de kilogramos, lo que lo convierte en una de las 10 sustancias químicas más producidas en Estados Unidos (Sección 1.1). A diferencia del flúor, el cloro reacciona de manera lenta con el agua para formar disoluciones acuosas relativamente estables de HCl y HClO (ácido hipocloroso):

$$Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HCl(ac) + HOCl(ac) \qquad [7.32]$$

Con frecuencia, el cloro se agrega al agua potable y a las albercas, donde el HClO(*ac*) que se genera sirve como desinfectante.

Los halógenos reaccionan directamente con la mayoría de los metales para formar halogenuros iónicos. De igual forma pueden reaccionar con hidrógeno para formar compuestos halogenuros de hidrógeno gaseosos:

$$H_2(g) + X_2 \longrightarrow 2\,HX(g) \qquad [7.33]$$

Estos compuestos son muy solubles en agua y se disuelven para formar los ácidos halogenhídricos. Como explicamos en la sección 4.3, el $HCl(ac)$, $HBr(ac)$ y $HI(ac)$ son ácidos fuertes, mientras que el $HF(ac)$ es un ácido débil.

PIÉNSELO UN POCO

¿Podría utilizar los datos de la tabla 7.7 para proporcionar los estimados del radio atómico y la primera energía de ionización de un átomo de astato?

Grupo 8A: Gases nobles

Los elementos del grupo 8A, conocidos como **gases nobles**, son no metales que a temperatura ambiente son gases. Todos son *monoatómicos* (es decir, constan de un solo átomo en lugar de moléculas). Algunas propiedades físicas de los elementos de los gases nobles aparecen en la ▼ TABLA 7.8. La alta radiactividad del radón (Rn, número atómico 86) ha limitado el estudio de su química de reacción y algunas de sus propiedades.

Los gases nobles tienen llenas por completo las subcapas *s* y *p*. Todos los elementos del grupo 8A tienen las primeras energías de ionización grandes, y se puede apreciar la disminución esperada a medida que nos movemos hacia abajo en una columna. Debido a que lo gases nobles tienen estas configuraciones electrónicas estables, son excepcionalmente poco reactivos. De hecho, hasta principios de la década de 1960, a estos elementos se les conocía como *gases inertes*, debido a que se pensaba que eran incapaces de formar compuestos químicos. En 1962, Neil Bartlett, de la Universidad de British Columbia, pensó que la energía de ionización del Xe podría ser lo suficientemente baja para permitirle formar compuestos. Para que esto ocurriera, el Xe tendría que reaccionar con una sustancia con una gran capacidad de eliminar electrones de otras sustancias, como el flúor. Bartlett sintetizó el primer compuesto de un gas noble combinando Xe con el compuesto que contenía flúor, PtF_6. El xenón también reacciona directamente con $F_2(g)$ para formar los compuestos moleculares XeF_2, XeF_4 y XeF_6. El kriptón tiene un valor mayor de I_1 que el xenón, por lo que es menos reactivo. De hecho, solo se conoce un compuesto estable de kriptón, KrF_2. En 2000, científicos finlandeses informaron sobre la primera molécula neutra que contenía argón, de nombre HArF, la cual es estable solo a bajas temperaturas.

TABLA 7.8 • Algunas propiedades de los gases nobles

Elemento	Configuración electrónica	Punto de ebullición (K)	Densidad (g/L)	Radio atómico* (Å)	I_1 (kJ/mol)
Helio	$1s^2$	4.2	0.18	0.32	2372
Neón	$[He]2s^22p^6$	27.1	0.90	0.69	2081
Argón	$[Ne]3s^23p^6$	87.3	1.78	0.97	1521
Kriptón	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	120	3.75	1.10	1351
Xenón	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	165	5.90	1.30	1170
Radón	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	211	9.73	1.45	1037

*Solo los más pesados de los elementos de los gases nobles forman compuestos químicos. Por lo tanto, los radios atómicos de los elementos de los gases nobles ligeros tienen valores estimados.

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO **Conjunción de conceptos**

El elemento bismuto (Bi, número atómico 83) es el miembro más pesado del grupo 5A. Una sal del elemento, el subsalicilato de bismuto, es el componente activo del Pepto-Bismol®, un medicamento que se vende sin receta para combatir enfermedades gástricas.

a) Los radios atómicos covalentes del talio (Tl) y el plomo (Pb) son 1.48 Å y 1.47 Å, respectivamente. Utilizando estos valores y los de la figura 7.6, prediga el radio atómico covalente del bismuto elemental (Bi). Explique su respuesta.

b) ¿Cómo se explica el aumento general de los radios atómicos cuando descendemos por los elementos del grupo 5A?

c) Otro uso importante del bismuto es como componente de aleaciones metálicas de bajo punto de fusión, como las utilizadas en los sistemas de aspersión contra incendios y en tipografía. El elemento mismo es un sólido blanco cristalino quebradizo. ¿Cómo embonan estas características con el hecho de que el bismuto se encuentra en el mismo grupo periódico con elementos no metálicos como el nitrógeno y el fósforo?

d) El Bi_2O_3 es un óxido básico. Escriba una ecuación química balanceada para esta reacción con ácido nítrico diluido. Si se disuelven 6.77 g de Bi_2O_3 en una disolución ácida diluida, para formar 0.500 L de disolución, ¿cuál es la molaridad de la disolución del ion Bi^{3+}?

e) El ^{209}Bi es el isótopo estable más pesado de todos los elementos. ¿Cuántos protones y neutrones están presentes en este núcleo?

f) La densidad del Bi a 25 °C es 9.808 g/cm³. ¿Cuántos átomos de Bi están presentes en un cubo del elemento que mide 5.00 cm por lado? ¿Cuántos moles del elemento están presentes?

SOLUCIÓN

a) Observe que existe una disminución gradual en el radio de los elementos de los grupos 3A a 5A cuando nos movemos a través del quinto periodo, es decir, en la serie In-Sn-Sb. Por lo tanto, es razonable esperar una disminución de aproximadamente 0.02 Å cuando nos movamos del Pb al Bi, lo que da un estimado de 1.45 Å. El valor tabulado es 1.46 Å.

b) El aumento general del radio cuando aumenta el número atómico de los elementos del grupo 5A ocurre debido a las capas adicionales de electrones que se están añadiendo, con el correspondiente aumento de la carga nuclear. Los electrones centrales (internos) en cada caso protegen en gran medida a los electrones más externos del núcleo, por lo que la carga nuclear efectiva no varía mucho cuando aumenta el número atómico. Sin embargo, el número cuántico principal, *n*, de los electrones más externos aumenta continuamente, con un incremento correspondiente en el radio de los orbitales.

c) El contraste entre las propiedades del bismuto y las del nitrógeno y el fósforo ilustra la regla general de que existe una tendencia hacia el aumento del carácter metálico conforme descendemos por un grupo dado. De hecho, el bismuto es un metal. El aumento en el carácter metálico se debe a que los electrones más externos se pierden con mayor facilidad cuando se forman enlaces, una tendencia que es consistente con la baja energía de ionización.

d) Siguiendo los procedimientos descritos en la sección 4.2 para escribir ecuaciones moleculares y iónicas netas, tenemos las siguientes:

Ecuación molecular: $$Bi_2O_3(s) + 6\,HNO_3(ac) \longrightarrow 2\,Bi(NO_3)_3(ac) + 3\,H_2O(l)$$

Ecuación iónica neta: $$Bi_2O_3(s) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Bi^{3+}(ac) + 3\,H_2O(l)$$

En la ecuación iónica neta, el ácido nítrico es un ácido fuerte y el $Bi(NO_3)_3$ es una sal soluble, por lo que debemos mostrar solo la reacción del sólido con el ion hidrógeno para formar el ion $Bi^{3+}(ac)$ y agua. Para calcular la concentración de la disolución, procedemos de la siguiente forma (sección 4.5):

$$\frac{6.77\text{ g }Bi_2O_3}{0.500\text{ L disoln}} \times \frac{1\text{ mol }Bi_2O_3}{466.0\text{ g }Bi_2O_3} \times \frac{2\text{ mol }Bi^{3+}}{1\text{ mol }Bi_2O_3} = \frac{0.0581\text{ mol }Bi^{3+}}{\text{L disoln}} = 0.0581\,M$$

e) Podemos proceder como en la sección 2.3. El bismuto es el elemento 83; por lo tanto, hay 83 protones en el núcleo. Como el número de masa atómica es 209, hay 209 − 83 = 126 neutrones en el núcleo.

f) Si procedemos como en las secciones 1.4 y 3.4, el volumen del cubo es $(5.00)^3\text{ cm}^3 = 125\text{ cm}^3$. Entonces tenemos

$$125\text{ cm}^3\text{ Bi} \times \frac{9.808\text{ g Bi}}{1\text{ cm}^3} \times \frac{1\text{ mol Bi}}{209.0\text{ g Bi}} = 5.87\text{ mol Bi}$$

$$5.87\text{ mol Bi} \times \frac{6.022 \times 10^{23}\text{ átomo Bi}}{1\text{ mol Bi}} = 3.53 \times 10^{24}\text{ átomos Bi}$$

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 7.1 La tabla periódica fue desarrollada por primera vez por Mendeleev y Meyer con base en la similitud de las propiedades químicas y físicas que presentaban ciertos elementos. Moseley estableció que cada elemento tiene un número atómico único, lo cual dio mayor orden a la tabla periódica. En la actualidad reconocemos que los elementos en la misma columna de la tabla periódica tienen el mismo número de electrones en sus **orbitales de valencia**. Esta similitud en la estructura electrónica de valencia da como resultado las semejanzas entre los elementos en el mismo grupo. Las diferencias entre los elementos de un mismo grupo se deben a que sus orbitales de valencia se encuentran en capas diferentes.

SECCIÓN 7.2 Muchas propiedades de los átomos se deben a la distancia promedio entre los electrones externos y el núcleo, y a la **carga nuclear efectiva** que experimentan dichos electrones. Los electrones internos son muy efectivos para apantallar a los electrones externos de la carga del núcleo, mientras que los electrones en la misma capa no se

apantallan entre sí de manera efectiva. Como resultado, la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones de valencia se incrementa cuando nos movemos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.

SECCIÓN 7.3 El tamaño del átomo se puede estimar mediante su **radio atómico de enlace**, según las mediciones de las distancias que separan los átomos en sus compuestos químicos. Por lo general, los radios atómicos se incrementan al descender en un grupo de la tabla periódica y disminuyen al ir de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.

Los cationes son más pequeños que los átomos de origen mientras que los aniones son más grandes. En el caso de iones con la misma carga, el tamaño aumenta al descender en un grupo de la tabla periódica. Una **serie isoelectrónica** de iones tiene el mismo número de electrones. En estas series, el tamaño disminuye con el aumento de la carga nuclear porque los electrones son atraídos con más fuerza hacia el núcleo.

SECCIÓN 7.4 La primera **energía de ionización** de un átomo es la mínima energía necesaria para separar un electrón del átomo en fase gaseosa, formando un catión. La segunda energía de ionización es la energía necesaria para separar un segundo electrón, y así sucesivamente. Las energías de ionización muestran un incremento marcado después de eliminar todos los electrones de valencia, debido a que los electrones internos experimentan una carga nuclear efectiva más grande. Las primeras energías de ionización de los elementos muestran tendencias periódicas que son opuestas a aquellas que se ven en los radios atómicos; los átomos más pequeños presentan primeras energías de ionización más grandes. Por lo tanto, las primeras energías de ionización disminuyen al descender en un grupo y aumentan al proceder de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.

Podemos escribir configuraciones electrónicas para los iones si primero anotamos la configuración electrónica del átomo neutro y posteriormente eliminamos o agregamos el número adecuado de electrones. Primero se eliminan los electrones de los orbitales con el valor más grande de *n*. Si existen dos orbitales de valencia con el mismo valor de *n* (como 4*s* y 4*p*), entonces se pierden primero los electrones del orbital con un valor de *l* más alto (en este caso, 4*p*). Los electrones se agregan a los orbitales en el orden inverso.

SECCIÓN 7.5 La **afinidad electrónica** de un elemento es el cambio de energía cuando se agrega un electrón a un átomo en la fase gaseosa, formando un anión. Una afinidad electrónica negativa significa que el anión es estable; una afinidad electrónica positiva significa que el anión no lo es en relación con el átomo y el electrón separados, en cuyo caso no se puede medir su valor exacto. Por lo general, las afinidades electrónicas se hacen más negativas conforme nos movemos de izquierda a derecha a lo largo de la tabla periódica. Los halógenos tienen las afinidades electrónicas más negativas, mientras que para los gases nobles son positivas, debido a que el electrón agregado tendría que ocupar una nueva subcapa de mayor energía.

SECCIÓN 7.6 Los elementos se clasifican como metales, no metales y metaloides. La mayoría de los elementos son metales y ocupan el lado izquierdo y el centro de la tabla periódica. Los no metales aparecen en la sección superior derecha de la tabla. Los metaloides se ubican en una estrecha banda entre los metales y los no metales. La tendencia de un elemento a presentar las propiedades de los metales, llamada **carácter metálico**, aumenta conforme descendemos en un grupo, y disminuye mientras recorremos de izquierda a derecha el largo de un periodo.

Los metales tienen un brillo característico y son buenos conductores del calor y la electricidad. Cuando reaccionan con los no metales, los átomos de metal se oxidan y producen cationes, y por lo general se forman sustancias iónicas. La mayoría de los óxidos metálicos son básicos y reaccionan con ácidos para formar sales y agua.

Los no metales carecen del brillo metálico y, por lo general, son malos conductores del calor y la electricidad. Varios son gases a temperatura ambiente. Los compuestos formados completamente por no metales son, en general, moleculares. Por lo regular, los no metales forman aniones en sus reacciones con los metales. Los óxidos no metálicos son ácidos y reaccionan con bases para formar sales y agua. Los metaloides tienen propiedades intermedias entre las de los metales y los no metales.

SECCIÓN 7.7 Las propiedades periódicas de los elementos nos ayudan a comprender las características de los grupos que los conforman. Los **metales alcalinos** (grupo 1A) son metales blandos con densidades bajas y bajos puntos de fusión. Tienen las energías de ionización más bajas de los elementos. Como resultado, son muy reactivos con los no metales y pierden con facilidad su electrón *s* externo para formar iones $1+$. Los metales **alcalinotérreos** (grupo 2A) son más duros, más densos y tienen puntos de fusión más elevados que los metales alcalinos. Además, son muy reactivos con los no metales, aunque no tan reactivos como los metales alcalinos. Los alcalinotérreos pierden con facilidad sus dos electrones *s* externos para formar iones $2+$. Tanto los metales alcalinos como los alcalinotérreos reaccionan con hidrógeno para formar sustancias iónicas que contienen el **ion hidruro**, H^-.

SECCIÓN 7.8 El hidrógeno es un no metal con propiedades distintas a cualquier otro de los grupos de la tabla periódica. Forma compuestos moleculares con otros no metales, como el oxígeno y los halógenos.

El oxígeno y el azufre son los elementos más importantes del grupo 6A. Por lo general, el oxígeno se encuentra como una molécula diatómica, O_2. El **ozono**, O_3, es un alótropo importante del oxígeno. El oxígeno tiene una fuerte tendencia a ganar electrones de otros elementos, por lo que los oxida. En combinación con los metales, este elemento se encuentra regularmente como ion óxido, O^{2-}, aunque en ocasiones se forman sales del ion peróxido, O_2^{2-}, y del ion superóxido, O_2^-. El azufre elemental se encuentra más usualmente como moléculas S_8. En combinación con metales, es más frecuente encontrarlo como ion sulfuro, S^{2-}.

Los **halógenos** (grupo 7A) son no metales que existen como moléculas diatómicas. Los halógenos tienen las afinidades electrónicas más negativas de los elementos. Por lo tanto, su química está dominada por la tendencia a formar iones $1-$, en especial en reacciones con metales.

Los **gases nobles** (grupo 8A) son no metales que existen como gases monoatómicos. Son muy poco reactivos debido a que tienen llenas por completo las subcapas *s* y *p*. Solo se conocen compuestos de los gases nobles más pesados, los cuales se forman con no metales muy activos, como el flúor.

HABILIDADES CLAVE

- Comprender el significado de la carga nuclear efectiva, Z_{ef}, y cómo Z_{ef} depende de la carga nuclear y de la configuración electrónica. (Sección 7.2)
- Utilizar la tabla periódica para predecir las tendencias de los radios atómicos, los radios iónicos, la energía de ionización y la afinidad electrónica. (Secciones 7.2, 7.3, 7.4 y 7.5)
- Explicar cómo el radio de un átomo cambia al perder electrones para formar un catión, o al ganar electrones para formar un anión. (Sección 7.3)
- Ser capaz de escribir las configuraciones electrónicas de los iones. (Sección 7.3)
- Explicar cómo cambia la energía de ionización al eliminar electrones de manera sucesiva. Reconocer el gran cambio en la energía de ionización que ocurre cuando esta corresponde a la eliminación de un electrón interno. (Sección 7.4)

- Comprender la forma en que las irregularidades en las tendencias periódicas de la afinidad electrónica pueden relacionarse con la configuración electrónica. (Sección 7.5)
- Reconocer las diferencias en las propiedades químicas y físicas de los metales y los no metales, incluyendo la basicidad de los óxidos metálicos y la acidez de los óxidos no metálicos. (Sección 7.6)
- Comprender la manera en que las propiedades atómicas, como la energía de ionización y la configuración electrónica, están relacionadas con la reactividad química y las propiedades físicas de los metales alcalinos y los alcalinotérreos (grupos 1A y 2A). (Sección 7.7)
- Poder escribir ecuaciones balanceadas para las reacciones de los metales de los grupos 1A y 2A con agua, oxígeno, hidrógeno y los halógenos. (Secciones 7.7 y 7.8)
- Comprender y reconocer las características únicas del hidrógeno. (Sección 7.7)
- Comprender la forma como se relacionan las propiedades atómicas (como la energía de ionización, la configuración y la afinidad electrónicas) de los elementos de los grupos 6A, 7A y 8A con su reactividad química y sus propiedades físicas. (Sección 7.8)

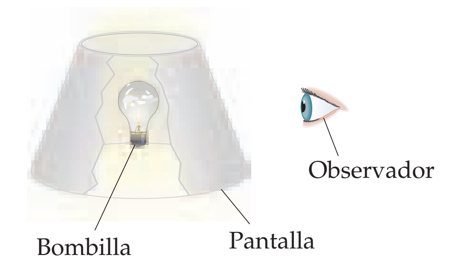
ECUACIONES CLAVE

- $Z_{ef} = Z - S$ [7.1] Estimación de la carga nuclear efectiva

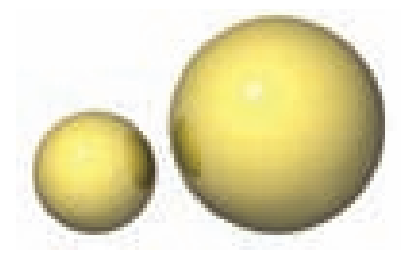
EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

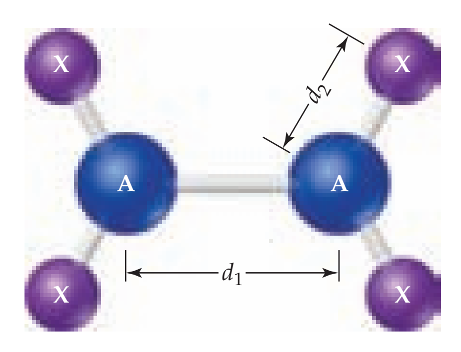
7.1 Podemos establecer una analogía entre la atracción de un electrón hacia el núcleo y observar la bombilla de una lámpara; en esencia, cuanto más carga nuclear "vea" el electrón, más grande será la atracción. ***a***) Mediante esta analogía, explique cómo es que el apantallamiento de los electrones internos se asemeja a colocar una pantalla opaca entre el foco y sus ojos, como se muestra en la siguiente figura. ***b***) Explique cómo podríamos simular un movimiento hacia la derecha en un periodo de la tabla periódica modificando los watts de la bombilla. ***c***) ¿Cómo podríamos modificar los watts de la bombilla o la pantalla para simular el efecto de descender en un grupo en la tabla periódica? [Sección 7.2]



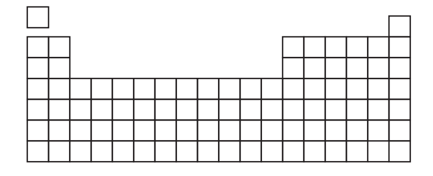
7.2 Si busca el radio del átomo de azufre en este libro, encontrará solo un número: 1.02 Å. Sin embargo, si nos fijamos más en la literatura química, puede encontrar otro número para el radio de un átomo de azufre: el radio no enlazante de 1.80 Å. ¡Esta es una gran diferencia! Explique. [Sección 7.3]



7.3 Considere la molécula A_2X_4 que aparece a continuación, donde A y X son elementos. La longitud del enlace A—A en esta molécula es d_1, y las cuatro longitudes del enlace A—X son, cada una, d_2. ***a***) En términos de d_1 y d_2, ¿cómo podría definir el radio atómico de enlace de los átomos A y X? ***b***) En términos de d_1 y d_2, ¿qué podría predecir para la longitud de enlace X—X de una molécula X_2? [Sección 7.3]



7.4 Elabore un diagrama sencillo en la forma del segmento principal de la tabla periódica, como el que se presenta a continuación. ***a***) Ignore al H y al He, y escriba una flecha recta que apunte del elemento con el radio atómico de enlace más pequeño hacia el elemento con el radio atómico de enlace más grande. ***b***) Ignore al H y al He, y escriba una flecha recta que apunte desde el elemento con la primera energía de ionización más baja hasta el elemento con la primera energía de ionización más grande. ***c***) ¿Qué observación importante puede hacer con respecto a las flechas que dibujó en los incisos *a*) y *b*)? [Secciones 7.3 y 7.4]



7.5 En el proceso químico llamado *transferencia electrónica*, un electrón se transfiere desde un átomo o molécula hacia otra (en el capítulo 20 explicaremos de manera extensa la transferencia electrónica). Una transferencia electrónica sencilla es

$$A(g) + A(g) \longrightarrow A^{+}(g) + A^{-}(g)$$

En términos de la energía de ionización y de la afinidad electrónica del átomo A, ¿cuál es el cambio de energía para esta reacción? En el caso de un no metal representativo, como el cloro, ¿es este un proceso exotérmico? En el caso de un metal representativo como el sodio, ¿es este un proceso exotérmico? [Secciones 7.4 y 7.5]

7.6 Un elemento X reacciona con $F_2(g)$ para formar el producto molecular que aparece en la figura a continuación. ***a***) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción (no se preocupe por las fases de X y el producto). ***b***) ¿Cree que X es un metal o un no metal? Explique su respuesta. [Sección 7.6]

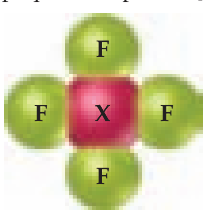


TABLA PERIÓDICA; CARGA NUCLEAR EFECTIVA (secciones 7.1 y 7.2)

7.7 Explique la estructura de la tabla periódica, dos columnas de la izquierda, un bloque de diez para los metales de transición, un bloque de seis a la derecha, y un par de filas inferiores de 14 miembros, en referencia a los orbitales que se analizaron en el capítulo 6.

7.8 El prefijo *eka-* proviene de la palabra en sánscrito "uno". Mendeleev utilizó este prefijo para indicar que el elemento desconocido estaba a un lugar del elemento conocido que seguía al prefijo. Por ejemplo, el *eka-silicio*, al cual llamamos hoy en día germanio, es un elemento que está justo debajo del silicio. Mendeleev también predijo la existencia del *eka-manganeso*, la cual no se confirmó experimentalmente sino hasta 1937, debido a que este elemento es radiactivo y no se presenta en la naturaleza. De acuerdo con la tabla periódica que aparece en la figura 7.2, ¿cómo llamamos en la actualidad al elemento al que Mendeleev llamó *eka-manganeso*?

7.9 Podría esperarse que los elementos se hubieran descubierto en función de su abundancia relativa en la corteza terrestre (figura 1.6), pero este no es el caso. Sugiera una razón general.

7.10 ***a***) Los experimentos de Moseley sobre los rayos X emitidos desde los átomos condujeron al concepto de los números atómicos. ¿De dónde exactamente provienen estos rayos X? Dibuje un diagrama de niveles de energía para explicarlo. ***b***) ¿Por qué las propiedades químicas y físicas de los elementos están más estrechamente relacionadas con el número atómico que con la masa atómica?

7.11 ***a***) ¿Qué significa el término *carga nuclear efectiva*? ***b***) ¿Cómo varía la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones de valencia de un átomo al ir de izquierda a derecha a lo largo de un periodo de la tabla periódica?

7.12 ***a***) ¿Cómo se utiliza el concepto de carga nuclear efectiva para simplificar las numerosas repulsiones electrón-electrón en átomos polielectrónicos? ***b***) ¿Qué electrones experimentan una carga nuclear efectiva más grande dentro de un átomo de Be, los electrones 1*s* o los 2*s*? Explique su respuesta.

7.13 Cálculos detallados indican que los valores de Z_{ef} para los electrones más externos en átomos de Na y de K son 2.51+ y 3.49+, respectivamente. ***a***) ¿Cuál es el valor estimado de Z_{ef} que experimenta el electrón más externo, tanto del Na como del K al suponer que los electrones centrales contribuyen con 1.00 y los electrones de valencia con 0.00 para la constante de pantalla? ***b***) ¿Cuáles son los valores estimados de Z_{ef} utilizando las reglas de Slater? ***c***) ¿Qué método da un estimado más preciso de Z_{ef}? ***d***) ¿Cualquier método de aproximación explica el incremento gradual de Z_{ef} que ocurre al descender en un grupo? ***e***) Prediga Z_{ef} para los electrones más externos en el átomo de Rb con base en los cálculos para el Na y el K.

7.14 Cálculos detallados revelan que los valores de Z_{ef} para los átomos de Si y Cl son 4.29+ y 6.12+, respectivamente. ***a***) ¿Cuál es el valor estimado para Z_{ef} que experimenta el electrón más externo, tanto del Si como del Cl al suponer que los electrones internos contribuyen con 1.00, y los electrones de valencia con 0.00 para la constante de pantalla? ***b***) ¿Cuáles son los valores estimados de Z_{ef} utilizando las reglas de Slater? ***c***) ¿Qué método da un estimado más preciso de Z_{ef}? ***d***) ¿Qué método de aproximación explica de manera más precisa el incremento gradual de Z_{ef} que ocurre al moverse de izquierda a derecha a lo largo de un periodo? ***e***) Prediga Z_{ef} para un electrón de valencia de P, fósforo, basado en los cálculos de Si y Cl.

7.15 ¿Qué electrones experimentarán la carga nuclear efectiva más grande, los de la capa $n = 3$ del Ar, o los de la capa $n = 3$ del Kr? ¿Cuáles estarán más cerca del núcleo? Explique su respuesta.

7.16 Clasifique los siguientes átomos en orden de carga nuclear efectiva creciente que experimentan los electrones en la capa electrónica $n = 3$: K, Mg, P, Rh y Ti. Explique el fundamento de su clasificación.

RADIOS ATÓMICOS Y IÓNICOS (sección 7.3)

7.17 ***a***) Debido a que no es posible medir o calcular el límite exterior de un átomo, ¿cómo se determinan los radios atómicos? ***b***) ¿Cuál es la diferencia entre un radio de enlace y uno no enlazante? ***c***) Para un elemento dado, ¿cuál es más grande? ***d***) Si un átomo libre reacciona para formar parte de una molécula, ¿diría que el átomo se hace más pequeño o más grande?

7.18 ***a***) ¿Por qué la descripción mecánica cuántica de los átomos polielectrónicos dificulta la definición de un radio atómico preciso? ***b***) Cuando los átomos no enlazados se aproximan entre sí, ¿cómo se determina qué tan cerca pueden aproximarse sus centros nucleares?

7.19 El tungsteno tiene el punto de fusión más alto de cualquier metal en la tabla periódica, 3422 °C. La distancia entre los átomos de W en cristal metálico es de 2.74 Å. ***a***) ¿Cuál es el radio atómico de un átomo de tungsteno en este ambiente? (A este radio se le llama *radio metálico*). ***b***) Si se pone metal de tungsteno a alta presión, prediga qué sucedería con la distancia entre los átomos de W.

7.20 De acuerdo con los radios presentados en la figura 7.6, prediga la distancia entre los átomos de Si en el silicio sólido. ¿Cómo se compara con la distancia entre los átomos de C en el diamante, el cual tiene la misma estructura que el silicio sólido?

7.21 Estime la longitud de enlace del As—I a partir de los datos de la figura 7.6, y compare su valor con la longitud de enlace del As—I experimental en el triyoduro de arsénico, AsI_3, 2.55 Å.

7.22 La longitud de enlace del Bi—I experimental en el triyoduro de bismuto, BiI_3, es 2.81 Å. De acuerdo con este valor y con los datos de la figura 7.6, prediga el radio atómico del Bi.

7.23 ¿Cómo cambian los tamaños de los átomos al desplazarnos de ***a***) izquierda a derecha a lo largo de un periodo de la tabla periódica, ***b***) arriba hacia abajo en un grupo de la tabla periódica? ***c***) Arregle los átomos siguientes en orden de radio atómico creciente: O, Si, I, Ge.

7.24 ***a***) Entre los elementos no metálicos, el cambio en el radio atómico al movernos un lugar de izquierda a derecha en un periodo es más pequeño que el cambio al movernos un lugar por un periodo hacia arriba o hacia abajo. Explique estas observaciones. ***b***) Arregle los siguientes átomos en orden de radio atómico creciente: Si, Al, Ge, Ga.

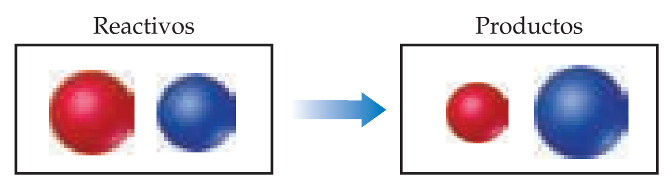
7.25 Mediante el uso exclusivo de la tabla periódica, arregle cada conjunto de átomos en orden de radio creciente: ***a***) K, Li, Cs; ***b***) Pb, Sn, Si; ***c***) F, O, N.

7.26 Mediante el uso exclusivo de la tabla periódica, especifique cada conjunto de átomos en orden de radio creciente: ***a***) Ba, Ca, Na; ***b***) Sn, Sb, As; ***c***) Al, Be, Si.

7.27 Verdadero o falso: ***a***) Los cationes son más grandes que sus átomos neutros correspondientes. ***b***) Li^+ es menor que Li. ***c***) Cl^- es mayor que I^-.

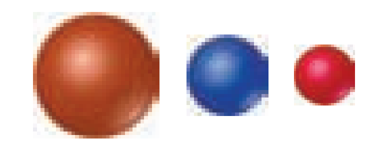
7.28 Explique las siguientes variaciones en los radios atómicos o iónicos: ***a***) $I^- > I > I^+$, ***b***) $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$, ***c***) $Fe > Fe^{2+} > Fe^{3+}$.

7.29 En la reacción:



¿cuál esfera representa un metal y cuál un no metal? Explique su respuesta.

7.30 ¿Cuál esfera representa a F, cuál a Br y cuál a Br^-?



7.31 ***a***) ¿Qué es una serie isoelectrónica? ***b***) ¿Qué átomo neutro es isoelectrónico con cada uno de los siguientes iones: Ga^{3+}, Zr^{4+}, Mn^{7+}, I^-, Pb^{2+}?

7.32 Identifique al menos dos iones que tienen las siguientes configuraciones electrónicas en estado fundamental: ***a***) [Ar], ***b***) [Ar] $3d^5$; ***c***) [Kr] $5s^2 4d^{10}$.

7.33 Algunos iones no tienen un átomo neutro correspondiente que tenga la misma configuración electrónica. Para cada uno de siguientes los iones, identifique el átomo neutro que tenga el mismo número de electrones, y determine si este átomo tiene la misma configuración electrónica. Si dicho átomo no existe, explique por qué: ***a***) Cl^-, ***b***) Sc^{3+}, ***c***) Fe^{2+}, ***d***) Zn^{2+}, ***e***) Sn^{4+}.

7.34 Considere los iones isoeletrónicos F^- y Na^+. ***a***) ¿Qué ion es más pequeño? ***b***) Con base en la ecuación 7.1 y suponiendo que los electrones centrales contribuyen con 1.00 y los electrones de valencia con 0.00 a la constante de pantalla, *S*, calcule la Z_{ef} para los electrones $2p$ en ambos iones. ***c***) Repita este cálculo mediante las reglas de Slater para estimar la constante de pantalla, *S*. ***d***) En el caso de los iones isoelectrónicos, ¿cómo se relaciona la carga nuclear efectiva con el radio iónico?

7.35 Considere los iones isoeletrónicos Cl^- y K^+. ***a***) ¿Qué ion es más pequeño? ***b***) Con base en la ecuación 7.1 y suponiendo que los electrones centrales contribuyen con 1.00 y los electrones de valencia no contribuyen a la constante de protección, *S*, calcule la Z_{ef} para estos dos iones. ***c***) Repita este cálculo mediante las reglas de Slater para estimar la constante de pantalla, *S*. ***d***) En el caso de iones isoeletrónicos, ¿cómo se relaciona la carga nuclear efectiva con el radio iónico?

7.36 Considere al S, Cl y K y a sus iones más comunes. ***a***) Clasifique los átomos en orden de tamaño creciente. ***b***) Clasifique los iones en orden de tamaño creciente. ***c***) Explique cualquier diferencia en el orden de los tamaños atómicos y iónicos.

7.37 Para cada uno de los siguientes conjuntos de átomos y iones, clasifique los miembros en orden de tamaño creciente: ***a***) Se^{2-}, Te^{2-}, Se; ***b***) Co^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}; ***c***) Ca, Ti^{4+}, Sc^{3+}; ***d***) Be^{2+}, Na^+, Ne.

7.38 En los compuestos iónicos LiF, NaCl, KBr y RbI, las distancias medidas catión-anión son 2.01 Å (Li-F), 2.82 Å (Na-Cl), 3.30 Å (K-Br) y 3.67 Å (Rb-I). ***a***) Prediga la distancia catión-anión mediante los valores de los radios iónicos proporcionados en la figura 7.7. ***b***) Calcule la diferencia entre las distancias medidas experimentalmente ion-ion y los valores predichos de la figura 7.7. Suponiendo que tenemos una precisión de 0.04 Å en la medición, ¿diría que los dos conjuntos de distancias ion-ion son iguales o no? ***c***) ¿Qué estimaciones de la distancia catión-anión obtendría de estos cuatro compuestos utilizando los *radios atómicos de enlace*? ¿Son estos cálculos tan exactos como los cálculos utilizando radios iónicos?

ENERGÍAS DE IONIZACIÓN; AFINIDADES ELECTRÓNICAS (secciones 7.4 y 7.5)

7.39 Escriba ecuaciones que muestren los procesos que describen a la primera, la segunda y la tercera energías de ionización de un átomo de aluminio. ¿Qué proceso requeriría la menor cantidad de energía?

7.40 Escriba las ecuaciones que muestren los procesos para ***a***) las primeras dos energías de ionización del estaño y ***b***) la cuarta energía de ionización del zirconio.

7.41 Identifique cada enunciado como verdadero o falso. Si es falso, rescríbalo para que sea verdadero: ***a***) Las energías de ionización siempre son cantidades negativas. ***b***) El oxígeno tiene una mayor energía de ionización que el flúor. ***c***) La segunda energía de ionización de un átomo siempre es mayor que su primera energía de ionización.

7.42 ***a***) ¿Por qué Li tiene una primera energía de ionización más grande que Na? ***b***) La diferencia entre la tercera y cuarta energías de ionización del escandio es mucho más grande que la diferencia entre la tercera y la cuarta energías de ionización del titanio. ¿Por qué? ***c***) ¿Por qué Li tiene una segunda energía de ionización más grande que Be?

7.43 *a*) ¿Cuál es la relación general entre el tamaño de un átomo y su primera energía de ionización? *b*) ¿Qué elemento de la tabla periódica tiene la energía de ionización más grande? ¿Cuál tiene la más pequeña?

7.44 *a*) ¿Cuál es la tendencia de las primeras energías de ionización al descender por los elementos del grupo 7A? Explique cómo esta tendencia se relaciona con la variación en los radios atómicos. *b*) ¿Cuál es la tendencia de las primeras energías de ionización al recorrer el cuarto periodo desde K hasta Kr? ¿Cómo se compara esta tendencia con la que se manifieta en los radios atómicos?

7.45 Según sus posiciones en la tabla periódica, prediga cuál átomo de los pares siguientes tendrá la primera energía de ionización más grande: *a*) Cl, Ar; *b*) Be, Ca; *c*) K, Co; *d*) S, Ge; *e*) Sn, Te.

7.46 Para cada uno de los pares siguientes, indique qué elemento tiene la primera energía de ionización más grande: *a*) Ti, Ba; *b*) Ag, Cu; *c*) Ge, Cl; *d*) Pb, Sb (en cada caso utilice la configuración electrónica y la carga nuclear efectiva para explicar su respuesta).

7.47 Escriba las configuraciones electrónicas de los iones siguientes: *a*) Fe^{2+}, *b*) Hg^{2+}, *c*) Mn^{2+}, *d*) Pt^{2+}, *e*) P^{3-}.

7.48 Escriba las configuraciones electrónicas de los iones siguientes, y determine cuáles tienen configuraciones electrónicas de gas noble: *a*) Cr^{3+}, *b*) N^{3-}, *c*) Sc^{3+}, *d*) Cu^{2+}, *e*) Tl^{+}, *f*) Au^{+}.

7.49 Encuentre tres ejemplos de iones en la tabla periódica que tengan una configuración electrónica de nd^8 ($n = 3, 4, 5\ldots$).

7.50 Encuentre tres átomos en la tabla periódica cuyos iones tengan una configuración electrónica de nd^6 ($n = 3, 4, 5\ldots$)

7.51 La primera energía de ionización de Ar y su afinidad electrónica son valores positivos. *a*) ¿Cuál es el significado de un valor positivo en cada caso? *b*) ¿Cuáles son las unidades de la afinidad electrónica?

7.52 Si la afinidad electrónica de un elemento es un número negativo, ¿significa que el anión del elemento es más estable que el átomo neutro? Explique.

7.53 La afinidad electrónica del bromo es una cantidad negativa, y es positiva en el caso de Kr. Utilice la configuración electrónica de los dos elementos para explicar la diferencia.

7.54 ¿Cuál es la relación entre la energía de ionización de un anión con una carga 1− como el F^- y la afinidad electrónica del átomo neutro, F?

7.55 Considere la primera energía de ionización del neón y la afinidad electrónica del flúor. *a*) Escriba las ecuaciones, incluyendo las configuraciones electrónicas para cada proceso. *b*) Estas dos cantidades tendrán signos opuestos. ¿Cuál será positiva y cuál negativa? *c*) ¿Esperaría que las **magnitudes** de estas dos cantidades fueran iguales? Si no es así, ¿cuál esperaría que fuera mayor? Explique su respuesta.

7.56 Escriba una ecuación para el proceso que corresponde a la afinidad electrónica del ion Mg^+, así como las configuraciones electrónicas de las especies implicadas. ¿Cuál es la magnitud del cambio de energía en el proceso? [*Sugerencia:* La respuesta se encuentra en la tabla 7.2].

PROPIEDADES DE LOS METALES Y DE LOS NO METALES (sección 7.6)

7.57 ¿Cómo se relacionan el carácter metálico y la primera energía de ionización?

[7.58] Es posible definir el *carácter metálico* como lo hacemos en este libro y basarlo en la reactividad del elemento y la facilidad con la que este pierde electrones. Alternativamente, uno podría medir qué tan buen conductor eléctrico es cada uno de los elementos para determinar qué tan "metálico" es. Sobre la base de la conductividad, no hay una tendencia clara en la tabla periódica: la plata es el metal más conductor, y el manganeso es el menos conductor. Busque las primeras energías de ionización de plata y manganeso. ¿Cuál de estos dos elementos se consideraría de mayor carácter metálico con base en la forma en que se define en este libro?

7.59 Al analizar este capítulo, un compañero dice: "Un elemento que comúnmente forma un catión es un metal". ¿Está de acuerdo o en desacuerdo? Explique su respuesta.

7.60 Al analizar este capítulo, un compañero dice: "Puesto que los elementos que forman cationes son metales y los elementos que forman aniones son no metales, los elementos que no forman iones son metaloides". ¿Está de acuerdo o en desacuerdo? Explique su respuesta.

7.61 Prediga si cada uno de los siguientes óxidos es iónico o molecular: SnO_2, Al_2O_3, CO_2, Li_2O, Fe_2O_3, H_2O. Explique las razones de sus elecciones.

7.62 Algunos óxidos metálicos, como el Sc_2O_3, no reaccionan con agua pura, pero sí cuando la disolución se torna ácida o básica. ¿Cree que el Sc_2O_3 reaccionará con una disolución ácida o con una básica? Escriba una ecuación química balanceada para respaldar su respuesta.

7.63 *a*) ¿Qué significa el término *óxido ácido* y *óxido básico*? *b*) ¿Cómo podemos predecir si un óxido será ácido o básico, de acuerdo con su composición?

7.64 Organice los óxidos siguientes en orden de acidez creciente: CO_2, CaO, Al_2O_3, SO_3, SiO_2 y P_2O_5.

7.65 El cloro reacciona con oxígeno para formar Cl_2O_7. *a*) ¿Cuál es el nombre de este producto (véase la tabla 2.6)? *b*) Escriba una ecuación balanceada para la formación de $Cl_2O_7(l)$ a partir de sus elementos. *c*) En condiciones normales, el Cl_2O_7 es un líquido incoloro con punto de ebullición de 81 ºC. ¿Ese es el punto de ebullición esperado, o es una sorpresa? *d*) ¿Esperaría que el Cl_2O_7 fuera más reactivo en presencia de $H^+(ac)$ o en presencia de $OH^-(ac)$? Explique su respuesta. *e*) Si se considera que el oxígeno en Cl_2O_7 tiene el estado de oxidación −2, ¿cuál es el estado de oxidación del Cl? ¿Cuál es la configuración electrónica del Cl en este estado de oxidación?

[7.66] Un elemento X reacciona con oxígeno para formar XO_2 y con cloro para formar XCl_4. El XO_2 es un sólido blanco que se funde a altas temperaturas (arriba de 1000 ºC). En condiciones normales, el XCl_4 es un líquido incoloro con punto de ebullición de 58 ºC. *a*) El XCl_4 reacciona con agua para formar XO_2 y otro producto. ¿Cuál es la probable identidad del otro producto? *b*) ¿Cree que el elemento X es un metal, un no metal, o un metaloide? Explique su respuesta. *c*) Mediante un libro de consulta como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, intente establecer la identidad del elemento X.

7.67 Escriba las ecuaciones balanceadas para las reacciones siguientes: *a*) óxido de bario con agua, *b*) óxido de hierro(II) con ácido perclórico, *c*) trióxido de azufre con agua, *d*) dióxido de carbono con hidróxido de sodio acuoso.

7.68 Escriba las ecuaciones balanceadas para las reacciones siguientes: *a*) óxido de potasio con agua, *b*) trióxido de difósforo con agua, *c*) óxido de cromo(III) con ácido clorhídrico diluido, *d*) dióxido de selenio con hidróxido de potasio acuoso.

TENDENCIAS DE GRUPO EN METALES Y NO METALES (secciones 7.7 y 7.8)

7.69 ¿La reactividad de un metal está correlacionada con su primera energía de ionización? Explique.

7.70 Tanto la plata como el rubidio forman iones +1, pero la plata es mucho menos reactiva. Sugiera una explicación, considerando las configuraciones electrónicas del estado basal de estos elementos y los radios atómicos.

7.71 ***a***) ¿Por qué el calcio es, en general, más reactivo que el magnesio? ***b***) ¿Por qué el calcio es, en general, menos reactivo que el potasio?

7.72 ***a***) Uno de los metales alcalinos reacciona con oxígeno para formar una sustancia sólida blanca. Cuando esta sustancia se disuelve en agua, la disolución da una prueba positiva para peróxido de hidrógeno, H_2O_2. Cuando se prueba la disolución en la flama de un mechero, se produce una flama lila-púrpura. ¿Cuál es la probable identidad del metal? ***b***) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de la sustancia blanca con agua.

7.73 Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada uno de los casos siguientes: ***a***) Potasio metálico se quema en una atmósfera de gas cloro. ***b***) Se vierte óxido de estroncio en agua. ***c***) Una superficie fría del metal litio se expone al gas oxígeno. ***d***) El metal sodio reacciona con azufre fundido.

7.74 Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada uno de los casos siguientes: ***a***) Se agrega cesio al agua. ***b***) Se agrega estroncio al agua. ***c***) Sodio reacciona con oxígeno. ***d***) Calcio reacciona con yodo.

7.75 ***a***) Como describimos en la sección 7.7, los metales alcalinos reaccionan con hidrógeno para formar hidruros y reaccionan con halógenos, por ejemplo el flúor, para formar halogenuros. Compare el papel que desempeñan el hidrógeno y el halógeno en estas reacciones. ¿En qué sentido se parecen las formas del hidrógeno y los halógenos en los productos? ***b***) Escriba una ecuación balanceada para la reacción del flúor con calcio y para la reacción de hidrógeno con calcio. ¿Cuáles son las similitudes entre los productos de estas reacciones?

7.76 Se cree que el interior de los planetas Júpiter y Saturno contiene *hidrógeno metálico*: hidrógeno que se pone bajo presión tan tremenda que ya no existe en forma de moléculas de H_2, sino que existe como un sólido metálico extendido. Prediga qué propiedades podría tener el hidrógeno metálico comparado con el hidrógeno "normal" en términos de energía de primera ionización, tamaño atómico y reactividad.

7.77 Compare los elementos bromo y cloro con respecto a las propiedades siguientes: ***a***) configuración electrónica, ***b***) carga iónica más común, ***c***) primera energía de ionización, ***d***) reactividad con el agua, ***e***) afinidad electrónica, ***f***) radio atómico. Explique las diferencias entre los dos elementos.

7.78 Poco se sabe respecto de las propiedades del astato, At, debido a su rareza y alta reactividad. Sin embargo, es posible que hagamos predicciones respecto de sus propiedades. ***a***) ¿Cree que el elemento pudiera ser un gas, un líquido o un sólido a temperatura ambiente? Explique su respuesta. ***b***) ¿Espera que el At sea un metal, un no metal, o un metaloide? Explique su respuesta. ***c***) ¿Cuál es la fórmula química del compuesto que se forma con Na?

7.79 Hasta principios de la década de 1960 los elementos del grupo 8A se conocían como gases inertes; antes de eso se llamaban gases raros. El término *gases raros* se desechó después de descubrir que el argón representaba aproximadamente el 1% de la atmósfera de la Tierra. ***a***) ¿Por qué se descartó el término gases inertes? ***b***) ¿Qué descubrimiento provocó este cambio de nombre? ***c***) ¿Con qué nombre se conoce a este grupo actualmente?

7.80 ***a***) ¿Por qué el xenón reacciona con el flúor, mientras que el neón no lo hace? ***b***) Usando fuentes de información, como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* o recursos en línea, consulte las longitudes de los enlaces en varias moléculas. ¿Cómo se comparan estos números con los radios de los elementos?

7.81 Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada uno de los casos siguientes: ***a***) El ozono se descompone en dioxígeno. ***b***) El xenón reacciona con flúor. (Escriba tres ecuaciones diferentes). ***c***) El azufre reacciona con gas hidrógeno. ***d***) El flúor reacciona con agua.

7.82 Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada uno de los casos siguientes: ***a***) El cloro reacciona con agua. ***b***) El bario metálico se calienta en una atmósfera de gas hidrógeno. ***c***) El litio reacciona con azufre. ***b***) El flúor reacciona con magnesio metálico.

EJERCICIOS ADICIONALES

7.83 Considere los elementos estables hasta el plomo ($Z = 82$). ¿En cuántos casos las masas atómicas de los elementos se encuentran en orden inverso con respecto a sus números atómicos? ¿Cuál es la explicación para tales casos?

[7.84] En el capítulo 6 vimos que la probabilidad de encontrar un electrón en el espacio tridimensional depende del orbital en que se encuentre. Retome las figuras 6.19 y 6.22, que muestran las funciones de probabilidad de distribución radial para los orbitales *s* y las gráficas de contorno de los orbitales 2*p*, respectivamente. ***a***) ¿Qué orbitales 2*s* o 2*p* tienen más densidad electrónica en el núcleo? *b*) ¿Cómo modificaría las reglas de Slater para ajustar la diferencia en la penetración electrónica del núcleo de los orbitales 2*s* y 2*p*?

7.85 ***a***) Si los electrones internos fueran totalmente efectivos para apantallar a los electrones de valencia, y los electrones de valencia no brindaran protección alguna entre ellos, ¿cuál sería la carga nuclear efectiva sobre los electrones de valencia 3*s* y 3*p* en el P? ***b***) Repita estos cálculos con las reglas de Slater. ***c***) Cálculos detallados indican que la carga nuclear efectiva es 5.6+ para los electrones 3*s* y 4.9+ para los electrones 3*p*. ¿Por qué difieren los valores para los electrones 3*s* y 3*p*? ***d***) Si elimina un solo electrón de un átomo de P, ¿de cuál orbital saldría? Explique su respuesta.

7.86 El tamaño de un núcleo atómico es del orden de 10^{-15} m. Si dos protones pudieran formar un enlace, ¿qué longitud del enlace podría estimar?

7.87 Al movernos a través de un periodo de la tabla periódica, ¿por qué los tamaños de los elementos de transición cambian de manera más gradual que los tamaños de los elementos representativos?

7.88 En la serie de los hidruros del grupo 5A, de fórmula general MH_3, las distancia medidas entre los enlaces son P—H, 1.419 Å; As—H, 1.519 Å; Sb—H, 1.707 Å. ***a***) Compare estos valores con los resultados estimados mediante los radios atómicos de la figura 7.6. ***b***) Explique el incremento continuo en la distancia de enlace M—H en esta serie, en términos de las configuraciones electrónicas de los átomos M.

7.89 Los elementos del grupo 7A de la tabla periódica son los halógenos; los elementos del grupo 6A se llaman calcógenos. ***a***) ¿Cuál es el estado de oxidación más común de los calcógenos en comparación con los halógenos? ¿Puede sugerir una explicación para la diferencia? ***b***) Para cada una de las siguientes propiedades periódicas, indique cuáles, los halógenos o los calcógenos, tienen valores mayores: radios atómicos, radios iónicos de estado de oxidación más común, primera energía de ionización, segunda energía de ionización.

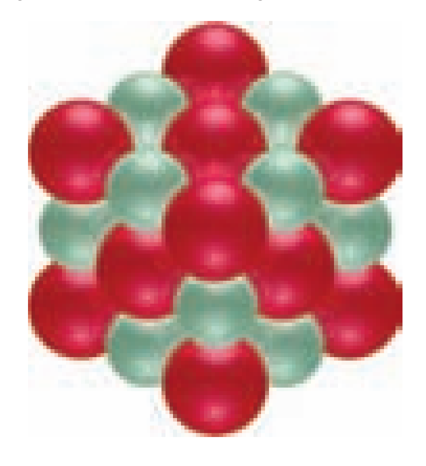
7.90 Observe en la siguiente tabla que el incremento en el radio atómico al moverse de Zr a Hf es menor que al moverse de Y a La. Sugiera una explicación de este efecto.

Radios atómicos (Å)

Sc	1.44	Ti	1.36
Y	1.62	Zr	1.48
La	1.69	Hf	1.50

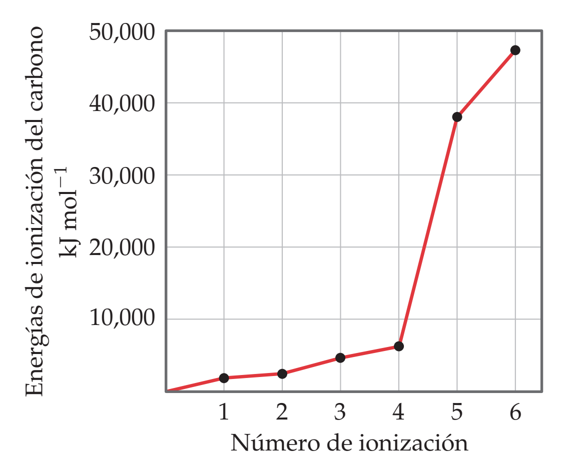
[7.91] ***a***) ¿Qué ion es más pequeño, Co^{3+} o Co^{4+}? ***b***) En una batería de iones litio que se está descargando para alimentar un dispositivo, por cada Li^+ que se inserta en el electrodo de óxido de cobalto litio, se debe reducir un ion Co^{4+} a un ion Co^{3+} para equilibrar la carga. Usando el *CRC Handbok of Chemistry and Physics* u otra referencia estándar, encuentre los radios iónicos de Li^+, Co^{3+} y Co^{4+}. Ordene estos iones de menor a mayor. ***c***) ¿El electrodo de cobalto litio se expande o se contrae conforme se insertan iones litio? ***d***) El litio no es tan abundante como el sodio. Si se desarrollaran baterías de iones sodio para funcionar como las de iones litio, ¿cree que el "óxido de sodio cobalto" podría funcionar como material de electrodo? Explique. ***e***) Si no cree que el cobalto podría funcionar como el ion activo de la pareja rédox en la versión de sodio del electrodo, sugiera un ion metálico alternativo y explique su razonamiento.

[7.92] La sustancia iónica óxido de estroncio, SrO, se forma a partir de la reacción directa del estroncio metálico con oxígeno molecular. La organización de los iones en el SrO sólido es análoga a la del NaCl sólido (figura 2.21):



a) Escriba una ecuación balanceada para la formación de SrO(*s*) a partir de sus elementos. ***b***) Con base en los radios iónicos de la figura 7.7, prediga la longitud del lado del cubo (la distancia desde el centro de un átomo en una esquina hacia el centro de un átomo en una esquina vecina). ***c***) La densidad experimental de SrO es de 5.10 g/cm^3. Dada su respuesta en el inciso *b*), ¿cuántas fórmulas unitarias de SrO estarán contenidas en el cubo de la figura?

7.93 Explique las variaciones en las energías de ionización del carbono, tal como aparecen en la gráfica siguiente:



7.94 Los elementos del grupo 4A tienen afinidades electrónicas mucho más negativas que sus vecinos de los grupos 3A y 5A (véase la figura 7.11). Sugiera una explicación.

7.95 ***a***) Utilice los diagramas de orbitales para ilustrar lo que sucede cuando un átomo de oxígeno gana dos electrones. ***b***) ¿Por qué O^{3-} no existe?

[7.96] Utilice configuraciones electrónicas para explicar las observaciones siguientes: ***a***) La primera energía de ionización del fósforo es mayor que la del azufre. ***b***) La afinidad electrónica de nitrógeno es menor (menos negativa) que las del carbono y del oxígeno. ***c***) La segunda energía de ionización del oxígeno es más grande que la primera energía de ionización del flúor. ***d***) La tercera energía de ionización del manganeso es más grande que las del cromo y hierro.

7.97 Las afinidades electrónicas, en kJ/mol, para los metales de los grupos 1B y 2B son:

Cu -119	Zn > 0
Ag -126	Cd > 0
Au -223	Hg > 0

a) ¿Por qué las afinidades electrónicas de los elementos del grupo 2B son mayores que cero? ***b***) ¿Por qué las afinidades electrónicas de los elementos del grupo 1B se hacen más negativas al recorrer el grupo hacia abajo? [*Sugerencia:* Revise las tendencias en la afinidad electrónica de otros grupos al recorrer la tabla periódica hacia abajo].

7.98 El hidrógeno es un elemento inusual debido a que en ocasiones se comporta como un metal alcalino, y en otras, como un no metal. Sus propiedades se explican en parte mediante su configuración electrónica y los valores de su energía de ioni-

zación y afinidad electrónica. ***a***) Explique por qué la afinidad electrónica del hidrógeno está más cercana a los valores para los elementos alcalinos que para los halógenos. ***b***) ¿Es verdadero el siguiente enunciado? "El hidrógeno tiene el radio atómico de enlace más pequeño que cualquier elemento que forme compuestos químicos". Si no lo es, corríjalo. Si así es, explíquelo en términos de su configuración electrónica. ***c***) Explique por qué la energía de ionización del hidrógeno es más cercana a los valores para los halógenos que para los metales alcalinos. ***d***) El ion hidruro es H^-. Escriba el proceso correspondiente a la primera energía de ionización de hidruro. ***e***) ¿Cómo funciona el proceso que escribió en el inciso *d*) en comparación con el proceso de la afinidad electrónica del hidrógeno atómico?

[7.99] La primera energía de ionización de la molécula de oxígeno es la energía necesaria para el proceso siguiente:

$$O_2(g) \longrightarrow O_2^+(g) + e^-$$

La energía necesaria para este proceso es 1175 kJ/mol, muy similar a la primera energía de ionización de Xe. ¿Podría esperar que O_2 reaccione con F_2? Si es así, sugiera un producto o productos para esta reacción.

7.100 Los elementos del grupo 4A, carbono, silicio, germanio, estaño y plomo, van de no metal a través de metaloide a metal a medida que avanzamos por la columna. ***a***) Prediga el orden de temperatura de fusión de mayor a menor en este grupo y justifique su lógica. ***b***) Usando el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* u otros recursos, busque los puntos de fusión de estos elementos. ¿Qué tan precisa es su predicción?

7.101 El zinc en su estado de oxidación 2^+ es un ion metálico esencial para la vida. El Zn^{2+} se encuentra ligado a muchas proteínas que están implicadas en los procesos biológicos, pero desafortunadamente el Zn^{2+} es difícil de detectar por métodos químicos comunes. Por lo tanto, los científicos que están interesados en estudiar si el Zn^{2+} contiene proteínas con frecuencia lo sustituirán por Cd^{2+}, ya que este último es más fácil de detectar. ***a***) Con base en las propiedades de los elementos y los iones analizados en este capítulo, así como su posición en la tabla periódica, describa las ventajas y desventajas de usar Cd^{2+} en vez de Zn^{2+}. ***b***) Las proteínas que aceleran (catalizan) las reacciones químicas se llaman *enzimas*. Muchas enzimas son necesarias para las correctas reacciones metabólicas en el cuerpo. Uno de los problemas con el uso de Cd^{2+} en sustitución de Zn^{2+} en enzimas es que dicha sustitución puede reducir o incluso eliminar la actividad enzimática. ¿Puede sugerir un ion metálico diferente que pudiera reemplazar al Zn^{2+} en enzimas en lugar de $Cd2^{+?}$ Justifique su respuesta.

[7.102] Un historiador descubre un cuaderno de notas del siglo XIX en el que se registraron algunas observaciones que datan de 1822, sobre una sustancia que, según se pensaba, podía ser un nuevo elemento. Aquí tenemos algunos de los datos registrados en el cuaderno: dúctil, blanco plateado, de aspecto metálico. Más blando que el plomo. Sin reacción con agua. Estable en el aire. Punto de fusión: 153 ºC. Densidad: 7.3 g/cm^3. Conductividad eléctrica: 20% la del cobre. Dureza: cerca de 1%, la dureza del hierro. Cuando se calientan 4.20 g del elemento desconocido con oxígeno en exceso, se forman 5.08 g de un sólido blanco. El sólido se sublima al calentarlo a más de 800 ºC. ***a***) Utilizando la información del libro y del *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, y permitiendo posibles variaciones en los números de los valores actuales, identifique el elemento registrado. ***b***) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción con oxígeno. ***c***) A juzgar por la figura 7.1, ¿es posible que este investigador del siglo XIX haya sido el primero en descubrir un nuevo elemento?

7.103 En abril de 2010, un equipo de investigación informó que habían hecho el elemento 117. El informe aún no se ha confirmado. Escriba la configuración electrónica del estado basal del elemento 117 y los valores estimados para su primera energía de ionización, afinidad electrónica, tamaño atómico y estado de oxidación común en función de su posición en la tabla periódica.

7.104 En el capítulo 12 veremos que los semiconductores son materiales que conducen la electricidad mejor que los no metales, pero no tan bien como los metales. Los únicos dos elementos de la tabla periódica que son tecnológicamente útiles son los semiconductores de silicio y de germanio. Actualmente los circuitos integrados en los chips de computadora se basan en el silicio. Los semiconductores compuestos se utilizan también en la industria de la electrónica. Ejemplos de ello son el arseniuro de galio, GaAs, el fosfuro de galio, GaP, el sulfuro de cadmio, CdS, y el seleniuro de cadmio, CdSe. ***a***) ¿Cuál es la relación entre las composiciones de los compuestos semiconductores y las posiciones de los elementos de la tabla periódica relativos al Si y Ge? ***b***) Los trabajadores de la industria de los semiconductores se refieren a los materiales "II-VI" y materiales "III-V", utilizando números romanos. ¿Puede identificar cuáles son los semiconductores compuestos II-VI y cuáles los III-V? ***c***) Proponga otras composiciones de semiconductores compuestos basados en las posiciones de sus elementos en la tabla periódica.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

[7.105] Moseley estableció el concepto de número atómico al estudiar los rayos X emitidos por los elementos. Los rayos X emitidos por algunos elementos tienen las siguientes longitudes de onda:

Elemento	Longitud de onda (Å)
Ne	14.610
Ca	3.358
Zn	1.435
Zr	0.786
Sn	0.491

a) Calcule la frecuencia, ν, de los rayos X que emite cada uno de los elementos, en Hz. ***b***) Utilizando un software adecuado de computadora, grafique la raíz cuadrada de ν en función del número atómico del elemento. ¿Qué puede observar en la gráfica? ***c***) Explique cómo es que la gráfica del inciso *b*) permitió a Moseley predecir la existencia de elementos aún no descubiertos. ***d***) Utilice el resultado del inciso *b*) para predecir la longitud de onda de los rayos X que emite el hierro. ***e***) Un elemento en particular emite rayos X con una longitud de onda de 0.980 Å. ¿De qué elemento cree que se trate?

[7.106] ***a***) Escriba la configuración electrónica para el Li, y estime la carga nuclear efectiva que experimenta su electrón de valencia. ***b***) La energía de un electrón en un átomo o ion de un solo electrón es igual a $(-2.18 \times 10^{-18}\text{ J})\left(\frac{Z^2}{n^2}\right)$, donde Z es la carga nuclear y n es el número cuántico principal del electrón. Estime la primera energía de ionización del Li. ***c***) Compare el resultado de su cálculo con el valor reportado en la tabla 7.4 y explique la diferencia. ***d***) ¿Qué valor de la carga nuclear efectiva

reproduce la primera energía de ionización experimental? ¿Concuerda esto con su explicación del inciso *c*)?

[**7.107**] Una manera de medir las energías de ionización es la espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta (PES, por las siglas de *ultraviolet photoelectron spectroscopy*), una técnica basada en el efecto fotoeléctrico. (Sección 6.2) En la PES, la luz monocromática se dirige hacia una muestra, lo que provoca la emisión de electrones. Se mide la energía cinética de los electrones emitidos. La diferencia entre la energía de los fotones y la energía cinética de los electrones corresponde a la energía necesaria para eliminar los electrones (es decir, la energía de ionización). Suponga que se realiza un experimento PES en el cual el vapor de mercurio es irradiado con luz ultravioleta con una longitud de onda de 58.4 nm. ***a***) ¿Cuál es la energía de un fotón de esta luz, en eV? ***b***) Escriba una ecuación que muestre el proceso que corresponde a la primera energía de ionización del Hg. ***c***) Al medirse la energía cinética de los electrones emitidos se obtiene 10.75 eV. ¿Cuál es la primera energía de ionización de Hg, en kJ/mol? ***d***) Usando la figura 7.9 como referencia, determine cuál de los elementos halógenos tiene la primera energía de ionización más cercana a la del mercurio.

7.108 El mercurio en el medio ambiente puede existir en estados de oxidación 0, +1 y +2. Una cuestión importante en la investigación química ambiental es cómo medir mejor el estado de oxidación del mercurio en los sistemas naturales, lo que se complica más ya que el mercurio puede ser reducido u oxidado en superficies de forma diferente de lo que sería si estuviera libre en disolución. La espectroscopia de rayos X de fotoelectrones, XPS, es una técnica relacionada con PES (véase el ejercicio 7.107), pero en lugar de utilizar la luz ultravioleta para expulsar a los electrones de valencia, se usan rayos X para expulsar electrones internos. Las energías de los electrones internos son diferentes para los distintos estados de oxidación del elemento. En un conjunto de experimentos, los investigadores examinaron la contaminación de minerales de mercurio en agua. Midieron las señales XPS que correspondían a los electrones expulsados de los orbitales 4*f* del mercurio a 105 eV, de una fuente de rayos X que proporcionan 1253.6 eV de energía. El oxígeno en la superficie del mineral emitió electrones con una energía de 531 eV, correspondiente al orbital 1*s* del oxígeno. En general, los investigadores concluyeron que los estados de oxidación fueron +2 para Hg y −2 para O. ***a***) Calcule la longitud de onda de los rayos X utilizados en este experimento. ***b***) Compare las energías de los electrones 4*f* en mercurio y de los electrones 1*s* de oxígeno a partir de estos datos con los valores de las primeras energías de ionización del mercurio y oxígeno proporcionados en este capítulo. ***c***) Escriba la configuración electrónica del estado fundamental para Hg^{2+} y O^{2-}; ¿cuáles electrones son los de valencia en cada caso? ***d***) Utilice las reglas de Slater para estimar Z_{ef} para los electrones 4*f* y los de valencia de Hg^{2+} y O^{2-}; suponga que todos los electrones internos con ($n = 3$) o menos apantallan un completo con +1.

7.109 Considere la transferencia en fase gaseosa del electrón de un átomo de sodio a un átomo de cloro:

$$Na(g) + Cl(g) \longrightarrow Na^{+}(g) + Cl^{-}(g)$$

a) Escriba la reacción como la suma de dos reacciones, una que se relacione con una energía de ionización, y otra con la afinidad electrónica. ***b***) Utilice el resultado del inciso *a*), la información del capítulo y la ley de Hess para calcular la entalpía de la reacción anterior. ¿La reacción es exotérmica o endotér-

mica? ***c***) La reacción entre el sodio metálico y el cloro gaseoso es altamente exotérmica y produce NaCl(*s*), cuya estructura explicamos en la sección 2.7. Comente sobre esta observación relativa a la entalpía calculada para la reacción en fase gaseosa antes mencionada.

[7.110] Cuando el magnesio metálico se quema en aire (figura 3.6), se generan dos productos. Uno es óxido de magnesio, MgO; el otro es el producto de la reacción de Mg con nitrógeno molecular, nitruro de magnesio. Cuando se agrega agua al nitruro de magnesio, reacciona para formar óxido de magnesio y amoniaco gaseoso. ***a***) De acuerdo con la carga del ion nitruro (tabla 2.5), prediga la fórmula del nitruro de magnesio. ***b***) Escriba una ecuación balanceada para la reacción del nitruro de magnesio con agua. ¿Qué fuerza impulsa esta reacción? ***c***) En un experimento, un trozo de cinta de magnesio hace combustión con aire en un crisol. La masa de la mezcla de MgO y nitruro de magnesio después de la combustión es 0.470 g. Al agregar agua al crisol, ocurre otra reacción, el crisol se calienta hasta secarse y el producto final es una muestra de 0.486 g de MgO. Calcule el porcentaje en masa del nitruro de magnesio en la mezcla obtenida después de la combustión inicial. ***d***) El nitruro de magnesio también se puede formar mediante la reacción del metal con amoniaco a alta temperatura. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. Si una cinta de 6.3 g de Mg reacciona con 2.57 g de $NH_3(g)$ y la reacción es completa, ¿qué componente es el reactivo limitante? ¿Qué masa de $H_2(g)$ se forma en la reacción? ***e***) La entalpía de formación estándar del nitruro de magnesio sólido es -461.08 kJ/mol. Calcule el cambio de entalpía estándar para la reacción entre el magnesio metálico y el amoniaco gaseoso.

7.111 ***a***) La longitud experimental de enlace Bi—Br en el tribromuro de bismuto, $BiBr_3$, es 2.63 Å. De acuerdo con este valor y con los datos de la figura 7.7, prediga el radio atómico de Bi. ***b***) El tribromuro de bismuto es soluble en una disolución ácida. Se forma mediante el tratamiento del óxido de bismuto(III) sólido con ácido bromhídrico acuoso. Escriba una ecuación química balanceada para esta reacción. ***c***) Aunque el óxido de bismuto(III) es soluble en disoluciones ácidas, es insoluble en disoluciones básicas como NaOH(*ac*). Según estas propiedades, ¿el bismuto tiene características de un elemento metálico, metaloide o no metálico? ***d***) Al tratar el bismuto con flúor gaseoso se forma BiF_5. Utilice la configuración electrónica de Bi para explicar la formación de un compuesto con esta fórmula. ***e***) Aunque es posible formar BiF_5 de la manera descrita anteriormente, no se conocen pentahalogenuros de bismuto con los otros halógenos. Explique por qué podría formarse pentahalogenuro con flúor, pero no con otros halógenos. ¿Cómo se relaciona el comportamiento del bismuto con el hecho de que el xenón reacciona con flúor para formar compuestos, pero no con otros halógenos?

7.112 Con frecuencia, el superóxido de potasio, KO_2, se usa en máscaras de oxígeno (como las que utilizan los bomberos), debido a que el KO_2 reacciona con CO_2 para liberar oxígeno molecular. Los experimentos indican que 2 moles de $KO_2(s)$ reaccionan con un mol de $CO_2(g)$. Los productos de la reacción son $K_2CO_3(s)$ y $O_2(g)$. ***a***) Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre $KO_2(s)$ y $CO_2(g)$. ***b***) Indique el número de oxidación para cada átomo implicado en la reacción del inciso *a*). ¿Cuáles elementos se oxidan y cuáles se reducen? ***c***) ¿Cuál es la masa de $KO_2(s)$ necesaria para consumir 18.0 g de $CO_2(g)$? ¿Cuánta masa de $O_2(g)$ se produce durante esta reacción?

A CONTINUACIÓN...

8.1 SÍMBOLOS DE LEWIS Y LA REGLA DEL OCTETO
Comenzaremos con la descripción de los tres principales tipos de enlaces químicos: *iónico, covalente* y *metálico*. Al evaluar los enlaces, los *símbolos de Lewis* proporcionan una útil notación abreviada para dar seguimiento a los electrones de valencia.

8.2 ENLACE IÓNICO
Se observará que en las sustancias iónicas, los átomos se mantienen unidos por atracciones electrostáticas entre iones con cargas opuestas. Se analizarán los aspectos energéticos de la formación de sustancias iónicas y se describirá la *energía de red* de estas sustancias.

8.3 ENLACE COVALENTE
Se examinará el enlace en sustancias moleculares en las cuales los átomos se mantienen ligados porque comparten uno o más pares de electrones. En general, los electrones se comparten de manera que cada átomo obtenga un *octeto* de electrones.

8.4 POLARIDAD DE ENLACE Y ELECTRONEGATIVIDAD
Se definirá la *electronegatividad* como la capacidad de un átomo en un compuesto para atraer electrones hacia sí mismo. En general, los pares de electrones se comparten de forma no equitativa entre átomos con diferente electronegatividad, lo que da origen a los *enlaces covalentes polares*.



EL ENLACE QUÍMICO COMO ARTE. El *Atomium* es una escultura de acero de 110 m de altura, que se encargó con motivo de la Feria Mundial de Bruselas 1958. Las nueve esferas representan átomos y las varillas conectoras evocan los enlaces químicos que los mantienen unidos. Una esfera está en el centro de un cubo formado por las otras ocho esferas, un arreglo común de los átomos en elementos metálicos, como en el hierro.

8.5 REPRESENTACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE LEWIS
Se verá que las *estructuras de Lewis* son una forma sencilla, pero importante, para predecir los patrones de los enlaces covalentes en las moléculas. Además de la regla del octeto, se explicará que el concepto de *carga formal* ayuda a identificar la estructura de Lewis dominante.

8.6 ESTRUCTURAS DE RESONANCIA
Se observará que, en algunos casos, es posible representar más de una estructura de Lewis equivalente para una molécula o un ion poliatómico. En estos casos, la descripción del enlace es una combinación de dos o más *estructuras de resonancia*.

8.7 EXCEPCIONES A LA REGLA DEL OCTETO
Se establecerá que la regla del octeto es más una guía que una regla absoluta. Entre las excepciones a la regla del octeto se encuentran las moléculas con un número impar de electrones, las moléculas donde grandes diferencias en la electronegatividad evitan que un átomo complete su octeto, así como las moléculas donde un elemento del tercer periodo o ubicado más abajo en la tabla periódica obtiene más de un octeto de electrones.

8.8 FUERZAS DE ENLACES COVALENTES
Se observará que las fuerzas de enlace varían con el número de pares de electrones compartidos, así como por otros factores. Se utilizarán los valores de la *entalpía de enlace promedio* para estimar las entalpías de reacciones en los casos donde no se dispone de datos termodinámicos.

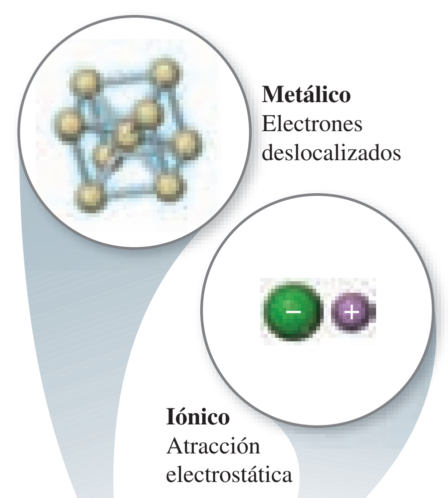
CONCEPTOS BÁSICOS DE LOS ENLACES QUÍMICOS

SIEMPRE QUE DOS ÁTOMOS O IONES están fuertemente ligados entre sí, se dice que existe un **enlace químico** entre ellos. Hay tres tipos generales de enlaces químicos: *iónico*, *covalente* y *metálico* (▶ **FIGURA 8.1**). Para tener una idea de cómo son esos tres tipos de enlaces podría pensarse en el simple acto de emplear una cuchara de acero inoxidable para añadir sal de mesa a un vaso con agua. La sal de mesa es cloruro de sodio, NaCl, el cual consiste en iones sodio, Na^+, y en iones cloruro, Cl^-. La estructura se mantiene unida mediante **enlaces iónicos**, debidos a las atracciones entre iones de carga opuesta. El agua consiste, principalmente, en moléculas de H_2O. Los átomos de hidrógeno y oxígeno están ligados entre sí por **enlaces covalentes**, donde las moléculas se forman porque los átomos comparten electrones. La cuchara es, principalmente, de hierro metálico, donde los átomos están conectados entre sí por medio de **enlaces metálicos**, los cuales están formados por electrones que son relativamente libres para moverse en el metal. Estas diferentes sustancias, NaCl, H_2O y Fe metálico, se comportan como lo hacen debido a las maneras en que sus átomos están interconectados.

¿Qué determina el tipo de enlace en cada sustancia? ¿Cómo es que las características de estos enlaces dan lugar a diferentes propiedades físicas y químicas? Las claves para responder a la primera pregunta se encuentran en las estructuras electrónicas de los átomos implicados, analizadas en los capítulos 6 y 7. En este y el siguiente capítulo se estudiará la relación entre la estructura electrónica de los átomos y los enlaces iónicos y covalentes que forman. En el capítulo 12 se analizará con mayor detalle el enlace metálico.

IMAGINE

¿Cuál de estos tres tipos de enlace esperaría encontrar en el $CO_2(g)$?





▲ **FIGURA 8.1 Enlaces iónico, covalente y metálico.** Diferentes tipos de interacciones entre átomos conducen a distintos tipos de enlaces químicos.

8.1 SÍMBOLOS DE LEWIS Y LA REGLA DEL OCTETO

Los electrones implicados en el enlace químico son los *electrones de valencia*, los cuales, en casi todos los átomos, son aquellos que se encuentran en la capa ocupada más externa de un átomo. (Sección 6.8) El químico estadounidense G. N. Lewis (1875-1946) sugirió una forma sencilla de mostrar los electrones de valencia de un átomo y de darles seguimiento durante la formación del enlace, utilizando lo que ahora se conoce como *símbolos de electrón-punto de Lewis*, o simplemente símbolos de Lewis.

El **símbolo de Lewis** para un elemento consiste en el símbolo químico del elemento más un punto por cada electrón de valencia. Por ejemplo, el azufre tiene la configuración electrónica [Ne]$3s^2 3p^4$ y, por lo tanto, seis electrones de valencia. Su símbolo de Lewis es:



Los puntos se colocan en los cuatro lados del símbolo (arriba, abajo, izquierda y derecha) y cada lado puede acomodar hasta dos electrones. Los cuatro lados son equivalentes; esto significa que se elige de manera arbitraria en qué lado se colocan dos electrones en lugar de uno. En general, los puntos se dispersan tanto como sea posible. Por ejemplo, en el símbolo de Lewis para S se prefiere el arreglo de puntos ya mostrado, en lugar del arreglo de dos electrones en tres de los lados y ninguno en el cuarto.

Las configuraciones electrónicas y los símbolos de Lewis para los elementos representativos de las segunda y tercera filas de la tabla periódica se muestran en la ▼ **TABLA 8.1**. Observe que el número de electrones de valencia de cualquier elemento representativo es el mismo que el número de grupo del elemento. Por ejemplo, los símbolos de Lewis para el oxígeno y el azufre, miembros del grupo 6A, muestran seis puntos.

PIÉNSELO UN POCO

¿Son correctos todos estos símbolos de Lewis para el Cl?

:C̈l·   :C̣l: :Ċl·

La regla del octeto

Los átomos con frecuencia ganan, pierden o comparten electrones para alcanzar el mismo número de electrones que el gas noble que se encuentra más cerca de ellos en la tabla periódica. Los gases nobles tienen arreglos electrónicos muy estables, como lo demuestran sus elevadas energías de ionización, su baja afinidad por los electrones adicionales y su carencia general de reactividad química. (Sección 7.8) Como todos los gases nobles, excepto el He, tienen ocho electrones de valencia, muchos de los átomos que experimentan reacciones también terminan con ocho electrones de valencia. Esta observación dio lugar a un principio conocido como la **regla del octeto**: *los átomos tienden a ganar, perder o compartir electrones hasta que se encuentran rodeados por ocho electrones de valencia.*

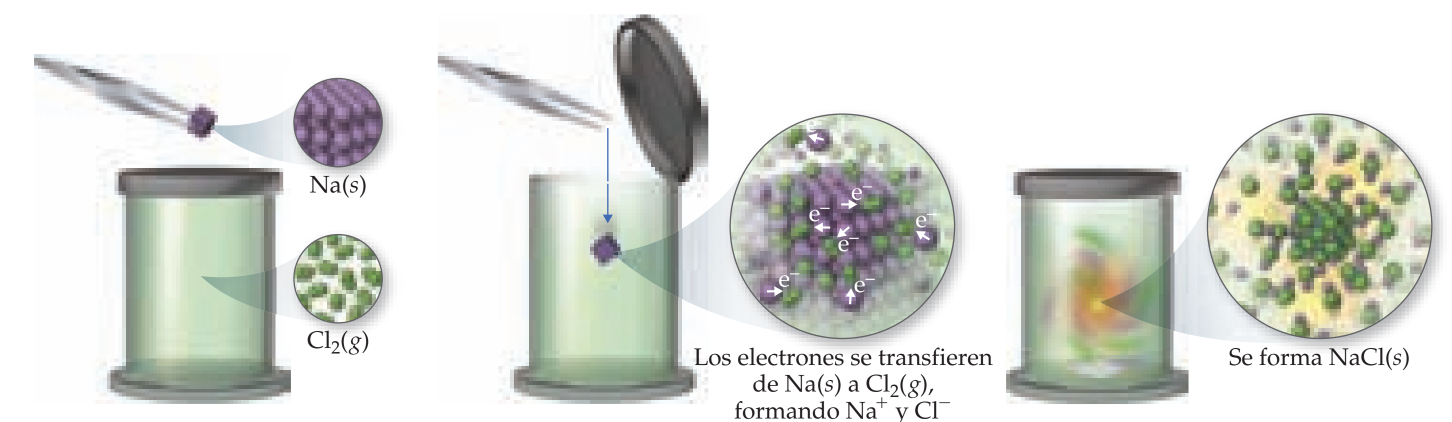
Un octeto de electrones consiste en las subcapas llenas *s* y *p* en un átomo. En un símbolo de Lewis, un octeto puede visualizarse como cuatro pares de electrones de valencia acomodados alrededor del símbolo del elemento, como en los símbolos de Lewis para el Ne y Ar en la

TABLA 8.1 • Símbolos de Lewis

Grupo	Elemento	Configuración electrónica	Símbolo de Lewis	Elemento	Configuración electrónica	Símbolo de Lewis
1A	Li	[He]$2s^1$	Li·	Na	[Ne]$3s^1$	Na·
2A	Be	[He]$2s^2$	·Be·	Mg	[Ne]$3s^2$	·Mg·
3A	B	[He]$2s^2 2p^1$	·Ḃ·	Al	[Ne]$3s^2 3p^1$	·Ȧl·
4A	C	[He]$2s^2 2p^2$	·Ċ̣·	Si	[Ne]$3s^2 3p^2$	·Ṩi·
5A	N	[He]$2s^2 2p^3$	·Ṇ̇:	P	[Ne]$3s^2 3p^3$	·Ṗ̣:
6A	O	[He]$2s^2 2p^4$	:Ọ̇:	S	[Ne]$3s^2 3p^4$	:Ṩ:
7A	F	[He]$2s^2 2p^5$	·F̤̈:	Cl	[Ne]$3s^2 3p^5$	·C̤̈l:
8A	Ne	[He]$2s^2 2p^6$	:N̤̈e:	Ar	[Ne]$3s^2 3p^6$	:Ä̤r:

IMAGINE

¿Usted espera una reacción similar entre el potasio metálico y el bromo elemental?



▲ **FIGURA 8.2** **Reacción del sodio metálico con cloro gaseoso para formar el compuesto iónico cloruro de sodio.**

tabla 8.1. Existen excepciones a la regla del octeto, pero esta proporciona un marco de trabajo útil para introducir muchos conceptos importantes sobre los enlaces.

8.2 ENLACE IÓNICO

En general, las sustancias iónicas resultan de la interacción de metales del lado izquierdo de la tabla periódica con no metales del lado derecho (excluyendo los gases nobles, grupo 8A). Por ejemplo, cuando el sodio metálico, Na(*s*), se pone en contacto con cloro gaseoso, $Cl_2(g)$, ocurre una reacción violenta (▲ **FIGURA 8.2**). El producto de esta reacción tan exotérmica es cloruro de sodio, NaCl(*s*):

$$Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow NaCl(s) \qquad \Delta H_f^\circ = -410.9 \text{ kJ} \qquad [8.1]$$

El cloruro de sodio está compuesto por iones Na^+ y Cl^-, organizados en un arreglo tridimensional (► **FIGURA 8.3**).

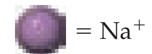
La formación de Na^+ a partir de Na y de Cl^- a partir del Cl_2 indica que un átomo de sodio perdió un electrón y que un átomo de cloro lo ganó; esto puede visualizarse como una *transferencia de electrones* del átomo de Na al átomo de Cl. Dos de las propiedades atómicas explicadas en el capítulo 7 indican qué tan fácil ocurre una transferencia de electrones: la energía de ionización indica qué tan fácil se puede eliminar un electrón de un átomo, y la afinidad electrónica mide la facilidad con que un átomo puede ganar un electrón. (Secciones 7.4 y 7.5) La transferencia de electrones para formar iones con cargas opuestas ocurre cuando un átomo cede con facilidad un electrón (baja energía de ionización), y otro átomo gana fácilmente un electrón (alta afinidad electrónica). Así, el NaCl es un compuesto iónico típico porque consiste en un metal con baja energía de ionización y un no metal de alta afinidad electrónica. Utilizando los símbolos de electrón-punto de Lewis (y mostrando un átomo de cloro en lugar de la molécula Cl_2), se puede representar esta reacción como:

$$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow Na^+ + [:\ddot{\underset{..}{Cl}}:]^- \qquad [8.2]$$

La flecha indica la transferencia de un electrón del átomo de Na al átomo de Cl. Cada ion tiene un octeto de electrones; el octeto de Na^+ está formado por los electrones $2s^22p^6$ que se encuentran debajo del único electrón de valencia 3*s* del átomo de Na. Se colocan corchetes a los lados del ion cloruro para enfatizar que los ocho electrones se localizan sobre él.

IMAGINE

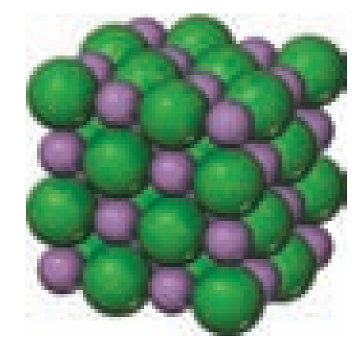
Si no existiera una clave de color, ¿habría forma de saber si las esferas verdes representan al Na^+ o al Cl^-? En tal caso, ¿qué información se utilizaría?





Cada ion Na^+ está rodeado por seis iones Cl^-

Cada ion Cl^- está rodeado por seis iones Na^+



▲ **FIGURA 8.3** **Estructura cristalina del cloruro de sodio.**

PIÉNSELO UN POCO

Describa las transferencias electrónicas que ocurren durante la formación de fluoruro de calcio a partir de los elementos calcio y fluoruro.

Las sustancias iónicas tienen varias propiedades características. Por lo regular, son sustancias quebradizas con altos puntos de fusión; además, son cristalinas. También es frecuente que los cristales iónicos puedan romperse; es decir, separarse a lo largo de superficies planas lisas. Esas características resultan de las fuerzas electrostáticas que mantienen unidos a los iones en un arreglo tridimensional rígido y bien definido como el que se muestra en la figura 8.3.

Aspectos energéticos de la formación de enlaces iónicos

La formación de cloruro de sodio a partir de sodio y cloro es *muy* exotérmica, como lo indica el gran valor negativo de la entalpía de formación dado en la ecuación 8.1 $\Delta H_f^\circ = -410.9$ kJ. El apéndice C indica que el calor de formación de otras sustancias iónicas también es muy negativo. ¿Qué factores hacen que la formación de compuestos iónicos sea tan exotérmica?

En la ecuación 8.2 se representó la formación del NaCl como la transferencia de un electrón del Na al Cl. Recuerde de la sección 7.4 que la pérdida de electrones por parte de un átomo siempre es un proceso endotérmico. Por ejemplo, separar un electrón del Na(g) para formar $Na^+(g)$ requiere 496 kJ/mol. En la sección 7.5 se vio que cuando un no metal gana un electrón, el proceso en general es exotérmico, de acuerdo con las afinidades electrónicas negativas de los elementos. Por ejemplo, añadir un electrón al Cl(g) libera 349 kJ/mol. A partir de las magnitudes de estas energías se observa que la transferencia de un electrón de un átomo de Na a un átomo de Cl no sería exotérmica; el proceso global sería un proceso endotérmico que requiere $496 - 349 = 147$ kJ/mol. Este proceso endotérmico corresponde a la formación de iones sodio y cloruro que están demasiado alejados; en otras palabras, el cambio de energía positivo supone que los iones no interactúan entre sí, lo que es muy diferente en los sólidos iónicos.



PIÉNSELO UN POCO

Considere las tendencias en las energías de ionización de los metales alcalinos y las afinidades electrónicas de los halógenos que se muestran en las figuras 7.9 y 7.11. ¿Para cuál par la transferencia electrónica del átomo del metal alcalino al átomo del halógeno es principalmente un proceso exotérmico?

La razón fundamental por la que los compuestos iónicos son estables es la atracción entre los iones de carga opuesta. Esta atracción mantiene unidos a los iones, liberando energía y ocasionando que los iones formen un arreglo sólido, o red, como el que se muestra en la figura 8.3. Una medida de cuánta estabilidad resulta del arreglo de iones con cargas opuestas en un sólido iónico está dada por la **energía de red**, que es *la energía requerida para separar completamente un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones gaseosos*.

Con la finalidad de representar este proceso para el NaCl, imagine que la estructura en la figura 8.3 se expande desde adentro, de tal forma que las distancias entre los iones aumentan hasta que los iones se encuentran muy alejados. Este proceso requiere 788 kJ/mol, que es el valor de la energía de red:

$$\text{NaCl}(s) \longrightarrow \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g) \qquad \Delta H_{\text{red}} = +788 \text{ kJ/mol} \qquad [8.3]$$

Observe que este proceso es altamente endotérmico. El proceso inverso, la unión de $Na^+(g)$ y $Cl^-(g)$ para formar NaCl(s), es, por lo tanto, altamente exotérmico ($\Delta H = -788$ kJ/mol).

La ▶ **TABLA 8.2** presenta las energías de red para diversos compuestos iónicos. Los valores positivos grandes indican que en estos sólidos iónicos los iones se atraen fuertemente entre sí. La energía liberada por la atracción entre iones con cargas distintas compensa en gran medida la naturaleza endotérmica de las energías de ionización y hace que la formación de compuestos iónicos sea un proceso exotérmico. Las fuertes atracciones también ocasionan que la mayoría de los materiales iónicos sean duros y quebradizos con altos puntos de fusión; por ejemplo, el NaCl se funde a 801 °C.

TABLA 8.2 • Energías de red para algunos compuestos iónicos

Compuesto	Energía de red (kJ/mol)	Compuesto	Energía de red (kJ/mol)
LiF	1030	$MgCl_2$	2326
LiCl	834	$SrCl_2$	2127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3795
NaCl	788	CaO	3414
NaBr	732	SrO	3217
NaI	682		
KF	808	ScN	7547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

La magnitud de la energía de red de un sólido iónico depende de las cargas de los iones, sus tamaños y sus arreglos en el sólido. En la sección 5.1 se estableció que la energía potencial de dos partículas cargadas que interactúan está dada por

$$E_{el} = \frac{\kappa Q_1 Q_2}{d} \qquad [8.4]$$

En esta ecuación, Q_1 y Q_2 son las cargas de las partículas, d es la distancia entre sus centros, y κ es una constante, 8.99×10^9 J-m/C^2. La ecuación 8.4 indica que la interacción atractiva entre dos iones con cargas opuestas aumenta cuando las magnitudes de sus cargas aumentan, y también cuando la distancia entre sus centros disminuye. Así, *para un arreglo dado de iones, la energía de red aumenta conforme aumentan las cargas de los iones y conforme disminuyen sus radios*. La magnitud de las energías de red depende en gran medida de las cargas iónicas porque los radios iónicos varían solo en un intervalo limitado.

EJERCICIO RESUELTO 8.1 Magnitudes de las energías de red

Sin consultar la tabla 8.2, acomode los siguientes compuestos iónicos en orden creciente con base en su energía de red: NaF, CsI y CaO.

SOLUCIÓN

Análisis A partir de las fórmulas de los tres compuestos iónicos, se deben determinar sus energías de red relativas.

Estrategia Es necesario obtener las cargas y los tamaños relativos de los iones en los compuestos. Entonces se utiliza cualitativamente la ecuación 8.4 para determinar las energías relativas, conociendo que *a*) cuanto más grandes sean las cargas iónicas, mayor será la energía y *b*) que cuanto más alejados estén los iones, menor será la energía.

Solución El NaF consiste en iones Na^+ y F^-, el CsI en iones Cs^+ e I^-, y el CaO en iones Ca^{2+} y O^{2-}. Como el producto de las cargas, Q_1Q_2, que aparece en el numerador de la ecuación 8.4, la energía de red aumentará notablemente cuando se incrementen las cargas. Así, es de esperarse que la energía de red del CaO, que tiene iones 2+ y 2−, sea la mayor de las tres.

Las cargas iónicas del NaF y CsI son iguales. Como resultado, la diferencia en sus energías de red depende de la diferencia en la distancia entre los iones en la red. Debido a que el tamaño iónico aumenta cuando descendemos por un grupo en la tabla periódica (Sección 7.3), entonces se sabe que el Cs^+ es más grande que el Na^+ y que el I^- es más grande que el F^-. Por lo tanto, la distancia entre los iones Na^+ y F^- en el NaF será menor que la distancia entre los iones Cs^+ e I^- en el CsI. En consecuencia, la energía de red del NaF debería ser mayor que la del CsI. Así, el orden de energía creciente es CsI < NaF < CaO.

Comprobación La tabla 8.2 confirma que el orden predicho es correcto.

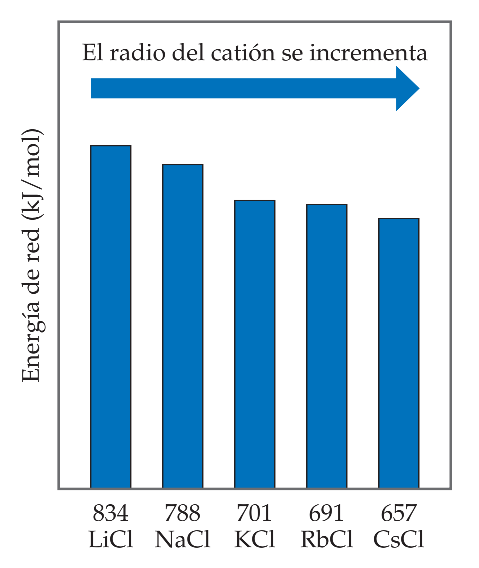
EJERCICIO DE PRÁCTICA

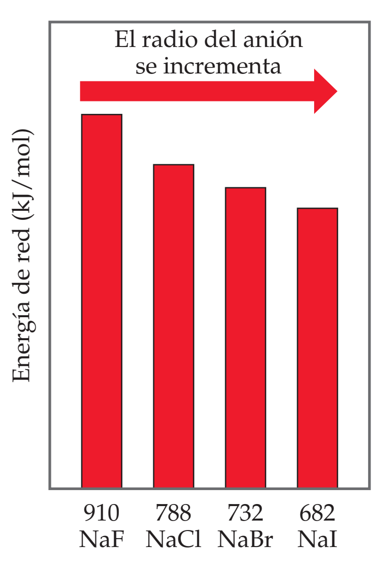
¿Qué sustancia esperaría que tenga la energía de red más grande, MgF_2, CaF_2 o ZrO_2?

Respuesta: ZrO_2

IMAGINE

Con base en esta figura, ¿es posible establecer los límites superior e inferior para la energía de red del KF?





▶ **FIGURA 8.4 Tendencias periódicas en la energía de red como una función del radio del catión o del anión.**

Puesto que la energía de red disminuye conforme aumenta la distancia entre los iones, entonces las energías de red siguen tendencias semejantes a las que se muestran en la figura 7.6 relacionadas con el radio iónico. En particular, debido a que el radio iónico se incrementa al descender por un grupo de la tabla periódica, se encuentra que, para un tipo dado de compuesto iónico, la energía de la red disminuye al descender por un grupo. La ▲ **FIGURA 8.4** ilustra esta tendencia para los cloruros alcalinos MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs) y los haluros de sodio NaX (X = F, Cl, Br, I).

Configuraciones electrónicas de iones de los elementos de los bloques *s* y *p*

Los aspectos energéticos de la formación de un enlace iónico ayudan a explicar por qué muchos iones tienden a tener configuraciones electrónicas de gas noble. Por ejemplo, el sodio pierde con facilidad un electrón para formar Na^+, el cual tiene la misma configuración electrónica que el Ne:

$$\text{Na} \quad 1s^22s^22p^63s^1 = [\text{Ne}]3s^1$$

$$\text{Na}^+ \quad 1s^22s^22p^6 = [\text{Ne}]$$

Aun cuando la energía de red aumenta cuando la carga iónica se incrementa, nunca se encuentran compuestos iónicos que contengan iones Na^{2+}. El segundo electrón eliminado tendría que venir de una capa interna del átomo de sodio, y eliminar electrones de una capa interna requiere una gran cantidad de energía. (Sección 7.4) El aumento en la energía de red no es suficiente para compensar la energía necesaria para eliminar un electrón de una capa interna. Así, el sodio y los otros metales del grupo 1A se encuentran en sustancias iónicas solo como iones 1+.

De forma similar, la adición de electrones a los no metales es exotérmica o solo ligeramente endotérmica, siempre y cuando los electrones se agreguen a la capa de valencia. Entonces, un átomo de Cl acepta fácilmente un electrón para formar Cl^-, el cual tiene la misma configuración electrónica que el Ar:

$$\text{Cl} \quad 1s^22s^22p^63s^23p^5 = [\text{Ne}]3s^23p^5$$

$$\text{Cl}^- \quad 1s^22s^22p^63s^23p^6 = [\text{Ne}]3s^23p^6 = [\text{Ar}]$$

Para formar un ion Cl^{2-}, el segundo electrón tendría que añadirse a la siguiente capa superior del átomo de Cl, lo cual es energéticamente muy desfavorable. Por lo tanto, nunca se observan iones Cl^{2-} en compuestos iónicos. Entonces se espera que los compuestos iónicos de los metales representativos de los grupos 1A, 2A y 3A tengan cationes con cargas de 1+, 2+ y 3+, respectivamente, y por lo regular se espera que los compuestos iónicos de los no metales representativos de los grupos 5A, 6A y 7A tengan aniones de carga 3−, 2− y 1−, respectivamente.

UNA MIRADA DE CERCA

CÁLCULO DE ENERGÍAS DE RED: CICLO DE BORN-HABER

Las energías de red no pueden determinarse directamente de los experimentos. Sin embargo, pueden calcularse visualizando la formación de un compuesto iónico que ocurre en una serie de etapas bien definidas. Entonces, se utiliza la ley de Hess (Sección 5.6) para combinar estas etapas de manera que se obtenga la energía de red para el compuesto. De este modo, se construye un **ciclo de Born-Haber**, un ciclo termoquímico llamado así en honor a los científicos alemanes Max Born (1882-1970) y Fritz Haber (1868-1934), quienes lo introdujeron para analizar los factores que contribuyen a la estabilidad de los compuestos iónicos.

En el ciclo de Born-Haber para el NaCl se considera la formación del NaCl(*s*) a partir de Na(*s*) y $Cl_2(g)$, por dos rutas, como muestra la ▶ **FIGURA 8.5**. El cambio de entalpía por la ruta directa (flecha roja) es el calor de formación del NaCl(*s*):

$$Na(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow NaCl(s) \quad \Delta H_f^\circ[NaCl(s)] = -411 \text{ kJ} \quad [8.5]$$

La ruta indirecta tiene cinco etapas (flechas verdes en la figura 8.5). Primero, se generan átomos de Na(*g*) vaporizando el Na(*s*). Después, se forman átomos de Cl(*g*) rompiendo los enlaces en las moléculas de Cl_2. Los cambios de entalpía son (apéndice C):

$$Na(s) \longrightarrow Na(g) \quad \Delta H_f^\circ[Na(g)] = 108 \text{ kJ} \quad [8.6]$$

$$\tfrac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) \quad \Delta H_f^\circ[Cl(g)] = 122 \text{ kJ} \quad [8.7]$$

Observe que ambos procesos son endotérmicos.

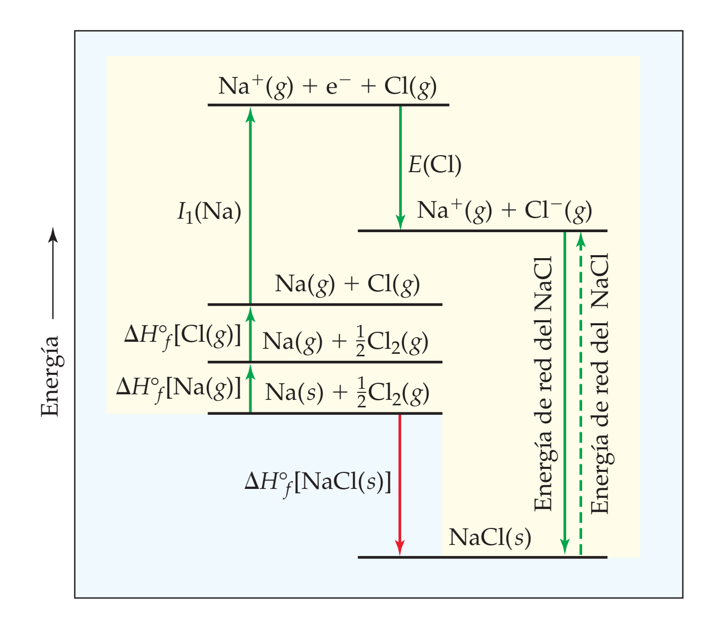
En las siguientes dos etapas se elimina el electrón del Na(*g*) para formar $Na^+(g)$ y después se añade el electrón al Cl(*g*) para formar $Cl^-(g)$. Los cambios de entalpía para estos procesos son iguales a la primera energía de ionización del Na, I_1(Na), y a la afinidad electrónica del Cl, denotada como *E*(Cl), respectivamente: (Secciones 7.4, 7.5)

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^- \quad \Delta H = I_1(Na) = 496 \text{ kJ} \quad [8.8]$$

$$Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-(g) \quad \Delta H = E(Cl) = -349 \text{ kJ} \quad [8.9]$$

Finalmente, se combinan $Na^+(g)$ y $Cl^-(g)$ para formar NaCl(*s*). Puesto que la formación del NaCl sólido es el proceso inverso de la descomposición de un sólido en sus iones gaseosos, el cambio de entalpía para la formación del sólido es el negativo de la energía de red, la cantidad que se desea determinar:

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow NaCl(s) \quad \Delta H = -\Delta H_{red} = ? \quad [8.10]$$



▲ **FIGURA 8.5 Ciclo de Born-Haber para la formación del NaCl.** Esta representación de la ley de Hess muestra las relaciones energéticas en la formación del sólido iónico a partir de sus elementos.

El resultado de seguir las cinco etapas es la formación de NaCl(*s*) a partir de Na(*s*) y $\frac{1}{2}Cl_2(g)$. Así, de la ley de Hess se conoce que la suma de los cambios de entalpía para las cinco etapas es igual al cambio de entalpía de la ruta directa (ecuación 8.5):

$$\Delta H_f^\circ[NaCl(s)] = \Delta H_f^\circ[Na(g)] + \Delta H_f^\circ[Cl(g)] + I_1(Na) + E(Cl) - \Delta H_{red}$$

$$-411 \text{ kJ} = 108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} - \Delta H_{red}$$

Al despejar ΔH_{red}:

$$\Delta H_{red} = 108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} + 411 \text{ kJ} = 788 \text{ kJ}$$

Por lo tanto, la energía de red del NaCl es 788 kJ/mol.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 8.28, 8.29, 8.30, 8.83, 8.102, 8.103

EJERCICIO RESUELTO 8.2 Cargas de iones

Prediga el ion generalmente formado por ***a***) Sr, ***b***) S, ***c***) Al.

SOLUCIÓN

Análisis Debemos determinar cuántos electrones ganarán o perderán probablemente los átomos de Sr, S y Al.

Estrategia En cada caso se puede utilizar la posición del elemento en la tabla periódica para predecir si formará un catión o un anión. Después se empleará su configuración electrónica para determinar el ion con más probabilidad de formarse.

Solución ***a***) El estroncio es un metal del grupo 2A y, por lo tanto, forma un catión. Su configuración electrónica es $[Kr]5s^2$, y se espera que los dos electrones de valencia se pierdan fácilmente para dar un ion Sr^{2+}. ***b***) El azufre es un no metal del grupo 6A y, por lo tanto, la tendencia es encontrarlo como anión. Su configuración electrónica ($[Ne]3s^23p^4$) tiene dos electrones menos que la configuración de un gas noble. Entonces, se espera que el azufre forme iones S^{2-}. ***c***) El aluminio es un metal del grupo 3A. Así, es de esperar que forme iones Al^{3+}.

Comprobación Las cargas iónicas predichas aquí se confirman con las tablas 2.4 y 2.5.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga las cargas de los iones formados cuando el magnesio reacciona con el nitrógeno.

Respuesta: Mg^{2+} y N^{3-}

Iones de metales de transición

Debido a que las energías de ionización aumentan rápidamente con cada eliminación sucesiva de electrones, las energías de red de los compuestos iónicos son, por lo general, lo suficientemente grandes para compensar la pérdida de hasta tres electrones de los átomos. Entonces, se encuentran cationes con cargas de 1+, 2+ o 3+ en compuestos iónicos. Sin embargo, la mayoría de los metales de transición tiene más de tres electrones más allá de un centro de gas noble. Por ejemplo, la plata tiene la configuración electrónica $[Kr]4d^{10}5s^1$. Los metales del grupo 1B (Cu, Ag, Au) con frecuencia se presentan como iones 1+ (como en el CuBr y AgCl). Durante la formación de Ag^+ se pierde el electrón 5*s*, dejando una subcapa 4*d* completamente llena. Como en este ejemplo, los metales de transición por lo regular no forman iones con una configuración de gas noble. Es claro que la regla del octeto, aunque es útil, tiene un alcance limitado.

Recuerde que en la sección 7.4 se explicó que cuando un ion positivo se forma a partir de un átomo, los electrones que se pierden primero son siempre los de la subcapa que tiene el mayor valor de *n*. Así, *durante la formación de iones, los metales de transición primero pierden los electrones de la capa de valencia s y después todos los electrones d necesarios para lograr la carga del ion*. Por ejemplo, al formar Fe^{2+} a partir del Fe, el cual tiene la configuración electrónica $[Ar]3d^64s^2$, se pierden los dos electrones 4*s*, lo que origina una configuración $[Ar]3d^6$. La eliminación de un electrón adicional da el ion de Fe^{3+}, cuya configuración electrónica es $[Ar]3d^5$.

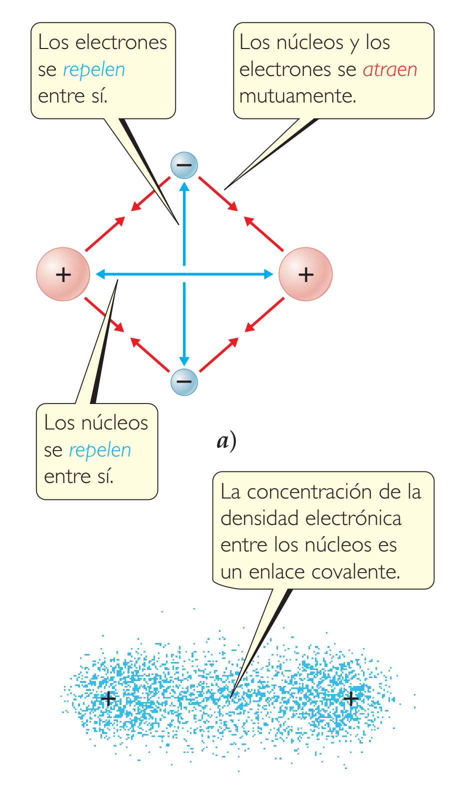
PIÉNSELO UN POCO

¿Qué elemento forma un ion 3+ que tiene la configuración electrónica $[Kr]4d^6$?



IMAGINE

¿Qué sucedería con las magnitudes de las atracciones y repulsiones representadas en *a*) si los núcleos estuvieran más separados?



▲ **FIGURA 8.6 El enlace covalente en el H_2.** *a*) Atracciones y repulsiones entre electrones y núcleos en la molécula de hidrógeno. *b*) Distribución electrónica en la molécula de H_2.

8.3 ENLACE COVALENTE

La gran mayoría de las sustancias químicas no tienen las características de los materiales iónicos. Muchas de las sustancias con las que existe contacto en la vida diaria, como el agua, tienden a ser gases, líquidos o sólidos con bajos puntos de fusión. Muchas, como la gasolina, se evaporan rápidamente. Otras son flexibles en sus formas sólidas, como por ejemplo, las bolsas plásticas y la parafina.

Para una amplia clase de sustancias que no presentan un comportamiento iónico se necesita un modelo distinto para describir los enlaces entre átomos. G. N. Lewis razonó que los átomos podrían adquirir una configuración electrónica de gas noble si compartieran electrones con otros átomos. Un enlace químico formado al compartir un par de electrones se conoce como *enlace covalente*.

La molécula de hidrógeno, H_2, proporciona el ejemplo más sencillo de un enlace covalente. Cuando dos átomos de hidrógeno se encuentran cerca uno del otro, los dos núcleos con carga positiva se repelen entre sí, los dos electrones con carga negativa también se repelen, y los núcleos y los electrones se atraen, como muestra la ◄ **FIGURA 8.6 *a***). Debido a que la molécula de H_2 es estable, se sabe que las fuerzas de atracción deben exceder a las de repulsión. Veamos con más detalle las fuerzas atractivas que mantienen unida a esta molécula.

Mediante métodos de mecánica cuántica, análogos a los utilizados para los átomos en la sección 6.5, es posible calcular la distribución de la densidad electrónica en las moléculas. Tal cálculo para el H_2 muestra que las atracciones entre los núcleos y los electrones ocasionan que la densidad electrónica se concentre entre los núcleos, como se aprecia en la figura 8.6*b*). Como resultado, las interacciones electrostáticas totales son atractivas. Así, los átomos en el H_2 se mantienen unidos principalmente porque los dos núcleos positivos son atraídos hacia la concentración de carga negativa entre ellos. En esencia, el par de electrones compartido en cualquier enlace covalente actúa como una especie de “pegamento” para mantener unidos a los átomos.



PIÉNSELO UN POCO

Si una molécula de H_2 se ioniza para formar H_2^+, cambiará la fuerza del enlace. De acuerdo con la descripción de enlace covalente dada previamente, ¿esperaría que el enlace H—H de H^{2+} fuera más débil o más fuerte que el enlace H—H del H_2?

Estructuras de Lewis

La formación de enlaces covalentes puede representarse con los símbolos de Lewis. Por ejemplo, la formación de la molécula de H_2 a partir de dos átomos de H se representa como:

$$\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \longrightarrow \text{H}:\text{H}$$

Al formarse el enlace covalente, cada átomo de hidrógeno adquiere un segundo electrón, alcanzando la configuración electrónica estable de dos electrones del gas noble helio.

La formación de un enlace covalente entre dos átomos de Cl para dar una molécula de Cl_2 se representa de forma similar:

$$:\ddot{\underset{..}{\text{Cl}}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{\text{Cl}}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{\text{Cl}}}:\ddot{\underset{..}{\text{Cl}}}:$$

Al compartir el par electrónico de enlace, cada átomo de cloro tiene ocho electrones (un octeto) en su capa de valencia, adquiriendo así la configuración electrónica del gas noble argón.

Las estructuras que se muestran aquí para el H_2 y el Cl_2 se conocen como **estructuras de Lewis** o *estructuras de electrón-punto de Lewis*. Al escribir estructuras de Lewis, por lo general se muestra cada par de electrones compartidos como una línea, y cualesquiera pares de electrones no compartidos como puntos. Escritos de esta forma, las estructuras de Lewis para el H_2 y el Cl_2 son:

$$\text{H—H} \qquad :\ddot{\underset{..}{\text{Cl}}}\text{—}\ddot{\underset{..}{\text{Cl}}}:$$

Para los no metales, el número de electrones de valencia en un átomo neutro es el mismo que el número de grupo. Por lo tanto, se predice que los elementos del grupo 7A, como el F, formarían un enlace covalente para lograr un octeto; que los elementos del grupo 6A, como el O, formarían dos enlaces covalentes; los elementos del grupo 5A, como el N, formarían tres, y que los elementos del grupo 4A, como el C, formarían cuatro. Estas predicciones se confirman en muchos compuestos; por ejemplo, los compuestos con hidrógeno de los no metales de la segunda fila de la tabla periódica:

$$\text{H—}\ddot{\underset{..}{\text{F}}}: \qquad \text{H—}\ddot{\underset{|\atop \text{H}}{\text{O}}}: \qquad \text{H—}\ddot{\underset{|\atop \text{H}}{\text{N}}}\text{—H} \qquad \text{H—}\overset{\text{H}\atop |}{\underset{|\atop \text{H}}{\text{C}}}\text{—H}$$

EJERCICIO RESUELTO 8.3 Estructura de Lewis de un compuesto

Dados los símbolos de Lewis para el nitrógeno y el flúor de la tabla 8.1, prediga la fórmula del compuesto binario estable (un compuesto constituido por dos elementos) que se forma cuando el nitrógeno reacciona con el flúor; además, represente su estructura de Lewis.

SOLUCIÓN

Análisis Los símbolos de Lewis para el nitrógeno y el flúor muestran que el nitrógeno tiene cinco electrones de valencia y el flúor tiene siete.

Estrategia Es necesario encontrar una combinación de los dos elementos que dé como resultado un octeto de electrones alrededor de cada átomo. El nitrógeno requiere tres electrones adicionales para completar su octeto, mientras que el flúor solo necesita uno. Cuando un átomo de N y un átomo de F comparten un par de electrones, el resultado es un octeto de electrones para el flúor, pero no para el nitrógeno. Por lo tanto, debe buscarse la forma de obtener dos electrones más para el átomo de N.

Solución El nitrógeno debe compartir un par de electrones con tres átomos de flúor para completar su octeto. Así, el compuesto binario que estos dos elementos forman debe ser NF_3:

$$\cdot\ddot{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot + 3\ \cdot\ddot{\underset{..}{\text{F}}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{\text{F}}}:\ddot{\text{N}}:\ddot{\underset{..}{\text{F}}}: \ (\text{con } :\ddot{\underset{..}{\text{F}}}: \text{ debajo del N}) \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{\text{F}}}\text{—}\ddot{\underset{|\atop :\ddot{\underset{..}{\text{F}}}:}{\text{N}}}\text{—}\ddot{\underset{..}{\text{F}}}:$$

Comprobación La estructura de Lewis en el centro muestra que cada átomo está rodeado por un octeto de electrones. Una vez que se acostumbre a pensar que cada línea en una estructura de Lewis representa *dos* electrones compartidos, podrá utilizarla con facilidad y de manera directa para comprobar los octetos.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Compare el símbolo de Lewis del neón con la estructura de Lewis del metano, CH_4. ¿De qué manera importante se parecen los arreglos de electrones alrededor del neón con los del carbono? ¿En qué aspecto importante difieren?

Respuesta: Ambos átomos tienen un octeto de electrones. Sin embargo, los electrones alrededor del neón son pares de electrones no compartidos, mientras que los del carbono están compartidos con cuatro átomos de hidrógeno.

Enlaces múltiples

Cuando se comparte un par de electrones, se forma un enlace covalente sencillo, que en general se conoce como **enlace sencillo**. En muchas moléculas, los átomos logran octetos completos compartiendo más de un par de electrones. Cuando se comparten dos pares de electrones, se dibujan dos líneas en la estructura de Lewis, representando un **enlace doble**. Por ejemplo, en el caso del dióxido de carbono, el enlace ocurre entre el carbono, con cuatro electrones de valencia, y el oxígeno, que tiene seis:

$$:\ddot{O}: + \cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot + :\ddot{O}: \longrightarrow \ddot{O}::C::\ddot{O} \qquad (\text{o } \ddot{O}{=}C{=}\ddot{O})$$

Como muestra el diagrama, cada átomo de oxígeno adquiere un octeto al compartir dos pares de electrones con el carbono. El carbono adquiere un octeto al compartir dos pares de electrones con cada uno de los dos átomos de oxígeno; cada enlace doble implica cuatro electrones.

Un **enlace triple** representa compartir tres pares de electrones, como en la molécula del N_2:

$$:\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}: \longrightarrow :N:::N: \qquad (\text{o } :N{\equiv}N:)$$

Debido a que cada átomo de nitrógeno tiene cinco electrones de valencia, debe compartir tres pares de electrones para lograr la configuración de octeto.

Las propiedades del N_2 concuerdan por completo con su estructura de Lewis. El nitrógeno es un gas diatómico con una reactividad excepcionalmente baja que resulta del enlace nitrógeno—nitrógeno que es muy estable. Los átomos de nitrógeno están separados solo 1.10 Å. La corta distancia entre los dos átomos del N resulta del enlace triple entre los átomos. A partir de estudios estructurales de muchas sustancias diferentes, en las que los átomos de nitrógeno comparten uno o dos pares de electrones, hemos aprendido que la distancia promedio entre los átomos de nitrógeno enlazados varía con el número de pares de electrones compartidos:

N—N	N═N	N≡N
1.47 Å	1.24 Å	1.10 Å

Como regla general, la distancia entre dos átomos enlazados disminuye conforme aumenta el número de pares de electrones compartidos.



PIÉNSELO UN POCO

La longitud del enlace C—O en el monóxido de carbono, CO, es de 1.13 Å, mientras que la del enlace C—O en el CO_2 es de 1.24 Å. Sin representar una estructura de Lewis, ¿cree que el CO tiene un enlace sencillo, doble o triple?

8.4 POLARIDAD DE ENLACE Y ELECTRONEGATIVIDAD

Cuando se enlazan dos átomos idénticos, como en el Cl_2 o el H_2, los pares de electrones deben compartirse equitativamente. En los enlaces de dos átomos ubicados en lados opuestos de la tabla periódica, como en el NaCl, se comparten los electrones muy poco, lo cual significa que el NaCl se describe mejor como un compuesto de iones Na^+ y Cl^-. El electrón 3*s* del átomo

de Na, en efecto, se transfiere por completo al cloro. Los enlaces que se presentan en la mayoría de las sustancias caen entre estos extremos.

La **polaridad del enlace** es una medida de qué tan equitativamente se comparten los electrones en cualquier enlace covalente. Un **enlace covalente no polar** es aquel donde los electrones se comparten de manera equitativa, como en el Cl_2 y el N_2. En un **enlace covalente polar**, uno de los átomos ejerce una atracción mayor sobre los electrones del enlace que el otro. Si la diferencia en la capacidad relativa de atraer electrones es suficientemente grande, se forma un enlace iónico.

Electronegatividad

Se utiliza una cantidad conocida como electronegatividad para estimar si un enlace dado es covalente no polar, covalente polar o iónico. La **electronegatividad** se define como la capacidad de un átomo *en una molécula* para atraer electrones hacia sí mismo. A mayor electronegatividad de un átomo, mayor es su capacidad de atraer electrones. La electronegatividad de un átomo en una molécula está relacionada con su energía de ionización y con su afinidad electrónica, las cuales son propiedades de átomos aislados. Un átomo con una afinidad electrónica muy negativa y una elevada energía de ionización atrae electrones de otros átomos y se resiste a perder los suyos; es decir, es altamente electronegativo.

Los valores de la electronegatividad pueden basarse en varias propiedades, no solo en la energía de ionización y en la afinidad electrónica. El químico estadounidense Linus Pauling (1901-1994) desarrolló la primera y más utilizada escala de electronegatividad, la cual se fundamenta en datos termoquímicos. Como muestra la ▼ **FIGURA 8.7**, en general, existe un aumento en la electronegatividad de izquierda a derecha a través de un periodo, es decir, de los elementos más metálicos a los más no metálicos. Con algunas excepciones (especialmente en los metales de transición), la electronegatividad disminuye con el aumento del número atómico en un grupo. Esto es lo que se esperaría porque se sabe que las energías de ionización tienden a disminuir cuando en un grupo aumenta el número atómico y las afinidades electrónicas no cambian mucho.

No es necesario memorizar los valores de la electronegatividad. En lugar de ello, se deberían conocer las tendencias periódicas para estar en condiciones de predecir cuál de los dos elementos es más electronegativo.



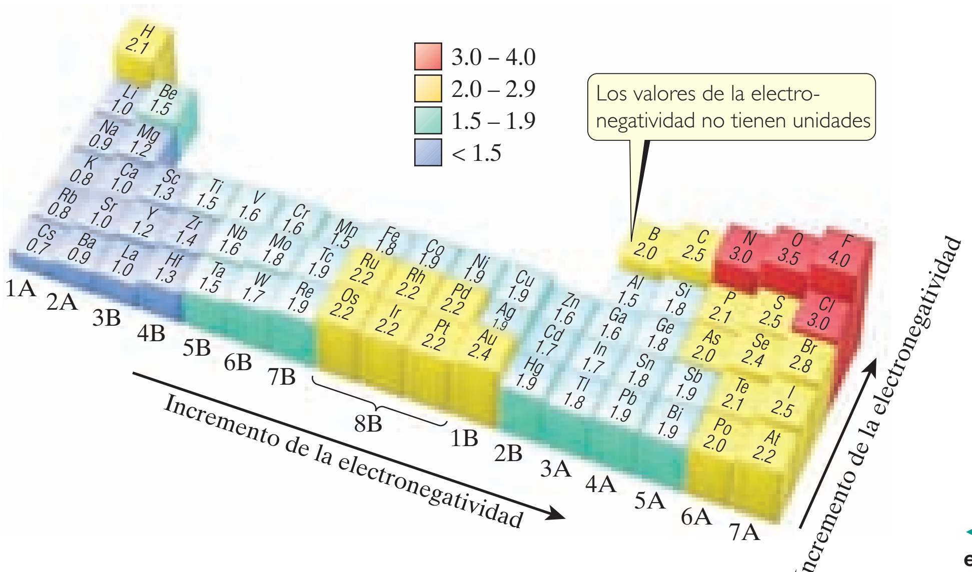
PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo difiere la *electronegatividad* de un elemento de su *afinidad electrónica*?



IMAGINE

Para los elementos del grupo 6A, ¿cuál es la tendencia en la electronegatividad conforme aumenta el número atómico?



◄ **FIGURA 8.7 Valores de la electronegatividad basados en los datos termoquímicos de Pauling.**

Electronegatividad y polaridad de enlace

Puede utilizarse la diferencia de electronegatividad entre dos átomos para medir la polaridad del enlace entre ellos. Considere estos tres compuestos que contienen flúor:

	F_2	HF	LiF
Diferencia de electronegatividad	$4.0 - 4.0 = 0$	$4.0 - 2.1 = 1.9$	$4.0 - 1.0 = 3.0$
Tipo de enlace	Covalente no polar	Covalente polar	Iónico

En el F_2 los electrones se comparten de manera equitativa entre los átomos de flúor y, así, el enlace covalente es *no polar*. Un enlace covalente no polar se presenta cuando las electronegatividades de los átomos enlazados son iguales.

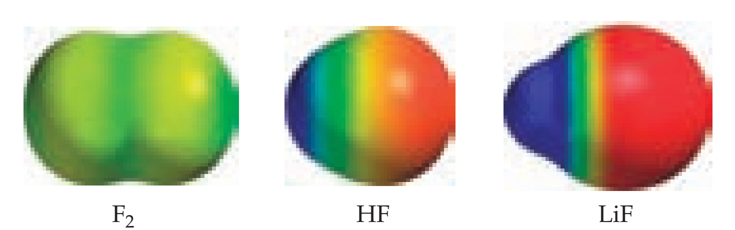
En el HF el átomo de flúor es más electronegativo que el de hidrógeno, dando como resultado que los electrones se compartan de forma desigual, el enlace es *polar*. En general, un enlace covalente polar resulta cuando los átomos difieren en electronegatividad. En el HF, el átomo de flúor, el cual es más electronegativo, atrae la densidad electrónica alejándola del átomo de hidrógeno que es menos electronegativo, en tanto que deja una carga parcial positiva en el átomo de hidrógeno y una carga parcial negativa en el átomo de flúor. Esta distribución de carga se representa como:

$$\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{F}}$$

Los símbolos $\delta+$ y $\delta-$ (que se leen como "delta más" y "delta menos") representan las cargas parciales positiva y negativa, respectivamente.

En el LiF es muy grande la diferencia de electronegatividad, lo cual significa que la densidad electrónica se desplaza hacia el F. Por lo tanto, el enlace resultante se describe con mayor exactitud como *iónico*.

El desplazamiento de densidad electrónica hacia el átomo más electronegativo en un enlace se aprecia en los resultados de los cálculos de distribuciones de densidad electrónica. Para las tres especies de nuestro ejemplo, las distribuciones de densidad electrónica calculadas se muestran en la ▼ **FIGURA 8.8**. Se observa que en el F_2 la distribución es simétrica, en el HF está desplazada de manera evidente hacia el flúor, y en el LiF el desplazamiento es aún mayor. Por lo tanto, estos ejemplos ilustran que *cuanto más grande sea la diferencia de electronegatividad entre dos átomos, su enlace es más polar*.



▲ **FIGURA 8.8 Distribución de densidad electrónica.** Esta imagen generada por computadora muestra la distribución de densidad electrónica calculada sobre la superficie de moléculas de F_2, HF y LiF.

PIÉNSELO UN POCO

Según las diferencias de electronegatividad, ¿cómo caracterizaría el enlace del dióxido de azufre, SO_2? ¿Esperaría que los enlaces entre el S y el O fueran covalentes no polares, covalentes polares o iónicos?

EJERCICIO RESUELTO 8.4 Polaridad de enlace

En cada caso, ¿cuál enlace es más polar: ***a***) B—Cl o C—Cl, ***b***) P—F o P—Cl ? En cada caso, indique qué átomo tiene la carga parcial negativa.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar las polaridades relativas de enlace, tan solo a partir de los átomos implicados en los enlaces.

Estrategia Puesto que no se requieren respuestas cuantitativas, entonces se recurre a la tabla periódica y a nuestro conocimiento de las tendencias de la electronegatividad para responder a la pregunta.

Solución

a) El átomo de cloro es común en ambos enlaces. Por lo tanto, el análisis se reduce a una comparación de las electronegatividades del B y C. El boro se encuentra a la izquierda del carbono en la tabla periódica, entonces se predice que el boro es menos electronegativo. El cloro, al estar del lado derecho de la tabla, es más electronegativo. El enlace más polar será aquel entre el átomo menos electronegativo (boro) y el más electronegativo (cloro). En consecuencia, el enlace B—Cl es más polar; el átomo de cloro tiene la carga parcial negativa porque es más electronegativo.

b) En este ejemplo, el fósforo es común en ambos enlaces, y el análisis se reduce a una comparación de las electronegatividades del F y el Cl. El flúor se encuentra arriba del cloro en la tabla periódica, así que debería ser más electronegativo y formaría el enlace más polar con el P. La gran electronegatividad del flúor significa que porta una carga parcial negativa.

Comprobación

a) De acuerdo con la figura 8.7: la diferencia en las electronegatividades del cloro y el boro es $3.0 - 2.0 = 1.0$; la diferencia entre el cloro y el carbono es $3.0 - 2.5 = 0.5$. Por lo tanto, el enlace B—Cl es más polar, como se había predicho.

b) De acuerdo con la figura 8.7: la diferencia en las electronegatividades del cloro y el fósforo es $3.0 - 2.1 = 0.9$; la diferencia entre el flúor y el fósforo es $4.0 - 2.1 = 1.9$. Por lo tanto, el enlace P—F es más polar, como se esperaba.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes enlaces es el más polar: S—Cl, S—Br, Se—Cl o Se—Br?

Respuesta: Se—Cl

Momentos dipolares

La diferencia de electronegatividad entre el H y el F origina un enlace covalente polar en la molécula del HF. En consecuencia, existe una concentración de carga negativa en el átomo más electronegativo, el F, dejando al átomo menos electronegativo, el H, en el extremo positivo de la molécula. Una molécula como el HF, en la que los centros de carga positiva y negativa no coinciden, es una **molécula polar**. Por lo tanto, describen a los enlaces y a las moléculas completas como polares y no polares.

La polaridad de la molécula de HF se puede indicar de dos formas:

$$\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{F}} \quad o \quad \overset{\longmapsto}{\text{H}-\text{F}}$$

En la notación de la derecha, la flecha representa el desplazamiento de la densidad electrónica hacia el átomo de flúor. El extremo cruzado de la flecha se considera como un signo positivo que designa el extremo positivo de la molécula.

La polaridad ayuda a determinar muchas propiedades observadas a nivel macroscópico, en el laboratorio y en la vida diaria. Las moléculas polares se alinean unas respecto de otras, con el extremo negativo de una molécula y el extremo positivo de otra atrayéndose entre sí. Las moléculas polares son atraídas del mismo modo por los iones. El extremo negativo de una molécula polar es atraído por un ion positivo, y el extremo positivo es atraído por un ion negativo. Estas interacciones explican muchas de las propiedades de los líquidos, sólidos y disoluciones, como se verá en los capítulos 11, 12 y 13.

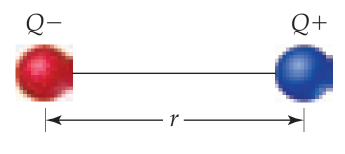
¿Cómo se cuantifica la polaridad de una molécula? Siempre que una distancia separa a dos cargas eléctricas de igual magnitud, pero de signos opuestos, se establece un **dipolo**. La medida cuantitativa de la magnitud de un dipolo se conoce como **momento dipolar**, representado como μ. Si una distancia r separa dos cargas de igual magnitud pero de signos opuestos, $Q+$ y $Q-$, como en la ▶ **FIGURA 8.9**, la magnitud del momento dipolar es el producto de Q y r:

$$\mu = Qr \qquad [8.11]$$



IMAGINE

Si las partículas cargadas tienden a juntarse, ¿μ se incrementa, decrece o queda intacto?



▲ **FIGURA 8.9 Dipolo y momento dipolar.** Cuando cargas de igual magnitud y signos opuestos, $Q+$ y $Q-$, están separadas por una distancia r, se produce un dipolo.

Esta expresión nos indica que el momento dipolar aumenta conforme crece la magnitud de Q y también al incrementarse r. Para una molécula no polar, como el F_2, el momento dipolar es cero porque no hay separación entre las cargas.

PIÉNSELO UN POCO

El monofluoruro de cloro, ClF, y el monofluoruro de yodo, IF, son *compuestos interhalógenos*, compuestos que contienen enlaces entre diferentes elementos halógenos. ¿Cuál de estas moléculas tendrá el mayor momento dipolar?

Por lo regular, los momentos dipolares se reportan en *debyes* (D), una unidad que es igual a 3.34×10^{-30} coulomb-metro (C-m). En general, para moléculas, la carga se mide en unidades de la carga electrónica, e, 1.60×10^{-19} C, y la distancia en angstroms. Esto significa que es necesario convertir unidades siempre que se desee reportar un momento dipolar en debyes. Suponga que dos cargas, 1+ y 1− (en unidades de e), están separadas por 1.00 Å. El momento dipolar producido es

$$\mu = Qr = (1.60 \times 10^{-19}\,\text{C})(1.00\,\text{Å})\left(\frac{10^{-10}\,\text{m}}{1\,\text{Å}}\right)\left(\frac{1\,\text{D}}{3.34 \times 10^{-30}\,\text{C-m}}\right) = 4.79\,\text{D}$$

La medición de los momentos dipolares brinda valiosa información sobre las distribuciones de carga en las moléculas, como lo muestra el ejercicio resuelto 8.5.

EJERCICIO RESUELTO 8.5 Momentos dipolares de moléculas diatómicas

La longitud de enlace en la molécula HCl es 1.27 Å. ***a***) Calcule el momento dipolar, en debyes, que resulta si las cargas de los átomos de H y Cl fueran 1+ y 1−, respectivamente. ***b***) El momento dipolar del HCl(g), medido experimentalmente, es 1.08 D. ¿Qué magnitud de carga, en unidades de e, para los átomos de H y Cl produciría este momento dipolar?

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia En el inciso *a*) se pide calcular el momento dipolar del HCl, que resultaría si hubiera una transferencia completa de carga del H al Cl. Se emplea la ecuación 8.11 para obtener este resultado. En *b*) se proporciona el momento dipolar real de la molécula y se utilizará ese valor para calcular las cargas parciales reales de los átomos de H y Cl.

Solución

a) La carga de cada átomo es la carga electrónica, $e = 1.60$ Å 10^{-19} C. La separación es 1.27 Å. Por lo tanto, el momento dipolar es:

$$\mu = Qr = (1.60 \times 10^{-19}\,\text{C})(1.27\,\text{Å})\left(\frac{10^{-10}\,\text{m}}{1\,\text{Å}}\right)\left(\frac{1\,\text{D}}{3.34 \times 10^{-30}\,\text{C-m}}\right) = 6.08\,\text{D}$$

b) Se conoce el valor de μ, 1.08 D, y el valor de r, 1.27 Å. Se desea calcular el valor de Q:

$$Q = \frac{\mu}{r} = \frac{(1.08\,\text{D})\left(\frac{3.34 \times 10^{-30}\,\text{C-m}}{1\,\text{D}}\right)}{(1.27\,\text{Å})\left(\frac{10^{-10}\,\text{m}}{1\,\text{Å}}\right)} = 2.84 \times 10^{-20}\,\text{C}$$

Es fácil convertir esta carga a unidades de e:

$$\text{Carga en } e = (2.84 \times 10^{-20}\,\text{C})\left(\frac{1\,e}{1.60 \times 10^{-19}\,\text{C}}\right) = 0.178e$$

Así, el momento dipolar experimental indica que la separación de carga en la molécula de HCl es:

$$\overset{0.178+}{\text{H}} — \overset{0.178-}{\text{Cl}}$$

Como el momento dipolar experimental es menor que el calculado en el inciso *a*), las cargas de los átomos son bastante menores que una carga electrónica completa. Esto se podría haber anticipado porque el enlace H—Cl es covalente polar más que iónico.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El momento dipolar del monofluoruro de cloro, ClF(g), es 0.88 D. La longitud de enlace de la molécula es 1.63 Å. ***a***) ¿Cuál átomo se espera que tenga la carga parcial negativa? ***b***) ¿Cuál es la carga de ese átomo en unidades de e?

Respuestas: ***a***) F, ***b***) 0.11−

TABLA 8.3 • Longitudes de enlace, diferencias de electronegatividad y momentos dipolares de los haluros de hidrógeno

Compuesto	Longitud de enlace (Å)	Diferencia de electronegatividad	Momento dipolar (D)
HF	0.92	1.9	1.82
HCl	1.27	0.9	1.08
HBr	1.41	0.7	0.82
HI	1.61	0.4	0.44

La ▲ **TABLA 8.3** presenta las longitudes de enlace y los momentos dipolares de los haluros de hidrógeno. Observe que al moverse del HF al HI, la diferencia en la electronegatividad disminuye y la longitud de enlace se incrementa. El primer efecto disminuye la cantidad de carga separada y ocasiona que el momento dipolar disminuya del HF al HI, aun cuando la longitud de enlace aumente. Cálculos idénticos a los utilizados en el ejercicio resuelto 8.5 muestran que las cargas reales de los átomos disminuyen de 0.41+ y 0.41− en el HF a 0.057+ y 0.057− en el HI. Puede visualizarse el grado de variación en el desplazamiento de la carga electrónica en estas sustancias a partir de imágenes generadas por computadora, las cuales se basan en cálculos de distribución electrónica, como se muestra en la ▼ **FIGURA 8.10**. Para estas moléculas, el cambio en la diferencia de electronegatividad tiene un mayor efecto sobre el momento dipolar que el cambio en la longitud de enlace.



PIÉNSELO UN POCO

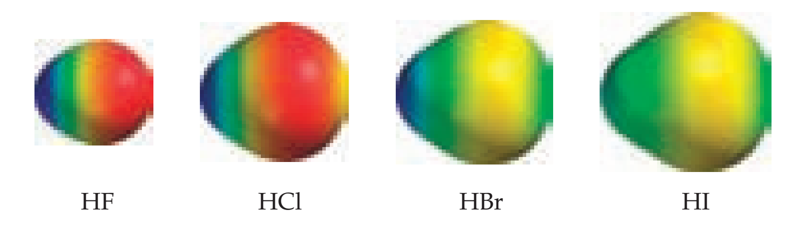
En química, el enlace entre el carbono y el hidrógeno es uno de los tipos más importantes de enlace. La longitud de un enlace H—C es de aproximadamente 1.1 Å. De acuerdo con esta distancia y con las diferencias de electronegatividad, ¿predeciría que el momento dipolar de un enlace individual H—C es mayor o menor que el momento dipolar de un enlace H—I?

Antes de concluir esta sección, considere la molécula de LiF ilustrada en la figura 8.8. En condiciones estándar, el LiF existe como un sólido iónico con un arreglo de átomos análogo a la estructura de cloruro de sodio, como se muestra en la figura 8.3. Sin embargo, es posible generar *moléculas* de LiF evaporando el sólido iónico a temperaturas elevadas. Las moléculas tienen un momento dipolar de 6.28 D y una distancia de enlace de 1.53 Å. Con estos valores es posible calcular la carga del litio y el flúor como 0.857+ y 0.857−, respectivamente. Este enlace es extremadamente polar, y la presencia de estas cargas tan grandes favorece mucho la formación de una red iónica extendida en la que cada ion litio está rodeado por iones fluoruro, y viceversa.



IMAGINE

¿Cómo interpreta el hecho de que no existe el rojo en las representaciones del HBr y HI?



▲ **FIGURA 8.10 Separación de carga en los haluros de hidrógeno.** En el HF, la gran electronegatividad del F aleja del H gran parte de la densidad electrónica. En el HI, el I es mucho menos electronegativo que el F, entonces no atrae fuertemente a los electrones compartidos y, en consecuencia, hay mucho menos polarización del enlace.

Distinción entre los enlaces iónicos y los enlaces covalentes

Para comprender las interacciones responsables del enlace químico, es conveniente tratar por separado a los enlaces iónicos y a los covalentes. Este es el método que se emplea en este capítulo, así como en la mayoría de los textos de química de nivel superior. Sin embargo, en realidad hay un continuo entre los extremos de los enlaces iónicos y los covalentes. La carencia de una separación bien definida entre los dos tipos de enlace en principio, tal vez parezca inquietante o genere confusión.

Los modelos sencillos de enlaces covalentes y iónicos presentados en este capítulo están encaminados hacia la comprensión y predicción de las estructuras y propiedades de los compuestos químicos. Cuando el enlace covalente predomina, es común esperar que los compuestos existan como moléculas,* con todas las propiedades asociadas a las sustancias moleculares, como sus puntos de fusión y de ebullición relativamente bajos y su comportamiento no electrolítico cuando se disuelven en agua. Cuando el enlace iónico predomina, se espera que los compuestos sean sólidos quebradizos con puntos de fusión elevados, con estructuras de red extendidas y que muestren un comportamiento electrolítico cuando se disuelvan en agua.

De hecho, existen excepciones a estas caracterizaciones generales, algunas de las cuales se examinarán más adelante en este libro. No obstante, la capacidad de categorizar con rapidez las interacciones de enlace predominantes en una sustancia como covalentes o iónicas imparte una considerable perspectiva sobre las propiedades de dicha sustancia. Entonces surge la pregunta de cuál es la mejor manera de reconocer qué tipo de enlace predomina.

El método más sencillo consiste en suponer que la interacción entre un metal y un no metal es iónica y que entre dos no metales es covalente. Aunque este esquema de clasificación es razonablemente predictivo, hay demasiadas excepciones como para utilizarlo a ciegas. Por ejemplo, el estaño es un metal y el cloro es un no metal, pero el $SnCl_4$ es una sustancia molecular que existe como un líquido incoloro a temperatura ambiente. Su punto de congelación es −33 °C y el de ebullición es 114 °C. Es claro que esta sustancia no tiene las características de una sustancia iónica. Un método más elaborado consiste en emplear la diferencia de electronegatividad como el criterio principal para determinar si dominará el enlace iónico o el covalente. Este método predice correctamente el enlace del $SnCl_4$ como covalente polar de acuerdo con la diferencia de electronegatividad, 1.2, y a la vez predice de manera correcta el enlace de NaCl como predominantemente iónico con base en una diferencia de electronegatividad de 2.1.

La evaluación del enlace con base en la diferencia de electronegatividad es un sistema útil, pero tiene una deficiencia. Los valores de la electronegatividad dados en la figura 8.7 no consideran los cambios de enlace que acompañan a los cambios en el estado de oxidación del metal. Por ejemplo, la figura 8.7 indica que la diferencia de electronegatividad entre el manganeso y el oxígeno es $3.5 - 1.5 = 2.0$, la cual cae en el intervalo donde el enlace en general se considera iónico (la diferencia de electronegatividad del NaCl es $3.0 - 0.9 = 2.1$). Así, no es sorprendente saber que el óxido de manganeso(II), MnO, es un sólido verde que se funde a 1842 °C y que tiene la misma estructura cristalina que el NaCl.

Sin embargo, el enlace entre el manganeso y el oxígeno no siempre es iónico. El óxido de manganeso(VII), Mn_2O_7, es un líquido verde que se congela a 5.9 °C, lo cual indica que el enlace covalente, y no el iónico, es el que predomina. El cambio en el estado de oxidación del manganeso es responsable por el cambio en el tipo de enlace. En general, siempre que aumenta el estado de oxidación del metal, también aumenta el grado del enlace covalente. Cuando el estado de oxidación del metal es altamente positivo (en términos generales, +4 o mayor), se debería esperar una covalencia significativa en los enlaces que forma con los no metales. Así, con metales en altos estados de oxidación se encuentran sustancias moleculares, como el Mn_2O_7, o iones poliatómicos, como el MnO_4^- y el CrO_4^{2-}, en lugar de compuestos iónicos.


PIÉNSELO UN POCO

Se tiene un sólido amarillo que se funde a 41 °C y hierve a 131 °C, y un sólido verde que se funde a 2320 °C. Si se dice que uno de los compuestos es Cr_2O_3 y el otro es OsO_4, ¿cuál esperaría que fuera el sólido amarillo?

*Hay algunas excepciones a esta regla, como los sólidos en red, incluyendo el diamante, el silicio y el germanio, donde se forma una estructura extendida aun cuando el enlace es claramente covalente. Esos ejemplos se analizan en la sección 12.7.

8.5 REPRESENTACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE LEWIS

Las estructuras de Lewis pueden ayudar a comprender los enlaces de muchos compuestos, y con frecuencia se utilizan para explicar las propiedades de las moléculas. Por esta razón, la representación de las estructuras de Lewis es una importante habilidad que usted debería practicar. Para lograrlo, se recomienda el siguiente procedimiento.

1. **Sume los electrones de valencia de todos los átomos.** (Utilice la tabla periódica para determinar el número de electrones de valencia de cada átomo). Para un anión, sume un electrón al total de cada carga negativa. Para un catión, reste un electrón del total por cada carga positiva. No se preocupe por saber de qué átomos provienen los electrones. Solo el número total es importante.
2. **Escriba los símbolos de los átomos para mostrar cuáles están unidos con cuáles y conéctelos mediante un enlace sencillo (*una* línea *representando* dos *electrones*).** Las fórmulas químicas con frecuencia se escriben en el orden en el que están conectados los átomos en la molécula o el ion. Por ejemplo, la fórmula HCN le indica que el átomo de carbono está unido al átomo de H y al de N. En muchas moléculas y iones poliatómicos, el átomo central generalmente se escribe primero, como en el CO_3^{2-} y el SF_4. Recuerde que, en general, el átomo central es menos electronegativo que los átomos que lo rodean. En otros casos, es probable que necesite más información antes de que pueda representar la estructura de Lewis.
3. **Complete los octetos alrededor de todos los átomos unidos al átomo central.** Sin embargo, recuerde que un átomo de hidrógeno solo tiene un par de electrones a su alrededor.
4. **Coloque los electrones que sobren en el átomo central,** incluso si al hacerlo resulta más de un octeto de electrones alrededor del átomo.
5. **Si no hay electrones suficientes para que el átomo central tenga un octeto, intente con enlaces múltiples.** Utilice uno o más de los pares no compartidos de electrones de los átomos unidos al átomo central para formar enlaces dobles o triples.

EJERCICIO RESUELTO 8.6 **Representación de una estructura de Lewis**

Represente la estructura de Lewis para el tricloruro de fósforo, PCl_3.

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Se pide representar una estructura de Lewis a partir de una fórmula molecular. Nuestra estrategia es seguir el procedimiento de cinco pasos ya descrito.

Solución

Primero, se suman los electrones de valencia. El fósforo (grupo 5A) tiene cinco electrones de valencia, y cada cloro (grupo 7A) tiene siete. El número total de electrones de valencia es, por lo tanto,

$$5 + (3 \times 7) = 26$$

Segundo, se acomodan los átomos para mostrar cuál está conectado con cuál, y se dibuja un enlace sencillo entre ellos. Hay varias formas de acomodar los átomos. Sin embargo, en compuestos binarios, el primer elemento en la fórmula química es el que generalmente está rodeado por los átomos restantes. Así, se inicia con una estructura de esqueleto que muestra un enlace sencillo entre el átomo de P y cada átomo de Cl:

```
Cl—P—Cl
   |
   Cl
```

(No es crucial que los átomos de Cl estén a la izquierda, a la derecha y abajo del átomo de P; funcionará cualquier estructura que muestre cada uno de los tres átomos de Cl unidos a P).

Tercero, se completan los octetos de los átomos unidos al átomo central. Al colocar los octetos alrededor de cada átomo de Cl se representan 24 electrones (recuerde, cada línea en nuestra estructura indica *dos* electrones):

```
 ..     ..
:Cl—P—Cl:
 ''  |  ''
    :Cl:
     ''
```

Cuarto, nuestro número total de electrones es 26; entonces los dos electrones restantes se colocan en el átomo central, completando el octeto a su alrededor:

```
 ..  ..  ..
:Cl—P—Cl:
 ''  |  ''
    :Cl:
     ''
```

Esta estructura le asigna un octeto a cada átomo; entonces se hace un alto en este punto. (Al comprobar los octetos, recuerde contar los dos electrones de un enlace sencillo dos veces, una vez para cada átomo que forma el enlace).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) ¿Cuántos electrones de valencia deberían aparecer en la estructura de Lewis del CH_2Cl_2?
b) Represente la estructura de Lewis.

Respuestas: ***a***) 20, ***b***)

```
          H
          |
      :Cl—C—Cl:
          |
          H
```

EJERCICIO RESUELTO 8.7 Estructura de Lewis con un enlace múltiple

Represente la estructura de Lewis para el HCN.

SOLUCIÓN

El hidrógeno tiene un electrón de valencia, el carbono (grupo 4A) tiene cuatro, y el nitrógeno (grupo 5A) tiene cinco. El número total de electrones de valencia es, por lo tanto, $1 + 4 + 5 = 10$. En principio, hay distintas formas que podrían elegirse para acomodar los átomos. Debido a que el hidrógeno solo puede acomodar un par de electrones, este siempre tiene un solo enlace sencillo asociado a él. Por lo tanto, C—H—N es un arreglo imposible. Las restantes dos posibilidades son H—C—N y H—N—C. El primero es el arreglo encontrado experimentalmente. Quizá supuso que este era el arreglo atómico porque ***a***) la fórmula está escrita con los átomos en ese orden y ***b***) el carbono es menos electronegativo que el nitrógeno. Así, se inicia con la estructura de esqueleto

H—C—N

Estos dos enlaces representan cuatro electrones. El átomo de H solo puede tener dos electrones asociados con él, y entonces no se le adicionan más electrones. Si los seis electrones restantes se colocan alrededor del N para darle un octeto, no se logra un octeto en el C:

H—C—N̤̈:

Por lo tanto, se intenta un enlace doble entre el C y el N, utilizando uno de los pares no compartidos para colocarlo sobre el N. Otra vez, hay menos de ocho electrones sobre el C, por lo que ahora se intenta un enlace triple. Esta estructura da un octeto alrededor del C y del N:

H—C=N̤̈: ⟶ H—C≡N:

La regla del octeto se cumple para los átomos de C y N, y el átomo de H tiene dos electrones a su alrededor. Esta es una estructura de Lewis correcta.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Represente la estructura de Lewis para ***a***) el ion NO^+, ***b***) C_2H_4.

Respuestas: ***a***) $[:N{\equiv}O:]^+$, ***b***)

```
H         H
 \       /
  C === C
 /       \
H         H
```

EJERCICIO RESUELTO 8.8 Estructura de Lewis para un ion poliatómico

Represente la estructura de Lewis para el ion BrO_3^-.

SOLUCIÓN

El bromo (grupo 7A) tiene siete electrones de valencia y el oxígeno (grupo 6A) tiene seis. Ahora debe agregarse un electrón más a nuestra suma para explicar la carga 1− del ion. Por lo tanto, el número total de electrones de valencia es $7 + (3 \times 6) + 1 = 26$. Para los oxianiones: BrO_3^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-} y así sucesivamente, los átomos de oxígeno rodean a los átomos no metálicos centrales. Después de seguir este formato, de colocar enlaces sencillos y de distribuir los pares de electrones no compartidos, se tiene:

```
[ :Ö—Br̈—Ö: ]⁻
[     |      ]
[    :Ö:     ]
```

Observe que la estructura de Lewis para un ion se escribe entre corchetes con la carga afuera en la esquina superior derecha.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Represente la estructura de Lewis para ***a***) ClO_2^-, ***b***) PO_4^{3-}.

Respuestas: *a*) [:Ö—C̈l—Ö:]⁻ *b*) [:Ö—P(—Ö:)(—Ö:)—Ö:]³⁻

Carga formal y estructuras de Lewis alternativas

Cuando se representa una estructura de Lewis, se describe cómo se distribuyen los electrones en una molécula o en un ion poliatómico. En algunos casos, pueden dibujarse varias estructuras de Lewis que obedecen la regla del octeto. Se piensa que todas esas estructuras contribuyen al arreglo *real* de los electrones en la molécula, pero no todas ellas contribuyen de igual manera. ¿Cómo determinar cuál de estas estructuras de Lewis es la más importante? Un enfoque consiste en "contabilizar" los electrones de valencia para determinar la *carga formal* de cada átomo en cada estructura de Lewis. La **carga formal** de cualquier átomo en una molécula es la carga que tendría el átomo si todos los átomos de la molécula tuvieran la misma electronegatividad (es decir, si cada par electrónico de enlace de la molécula se compartiera equitativamente entre sus dos átomos).

Para calcular la carga formal de cualquier átomo en una estructura de Lewis, los electrones se asignan a los átomos como sigue:

1. *Todos* los electrones no compartidos (no enlazantes) se asignan al átomo en que se encuentran.
2. En cualquier enlace (sencillo, doble o triple) se asigna la *mitad* de los electrones de enlace a cada átomo en el enlace.

La carga formal de cada átomo se calcula *restando el número de electrones asignado al átomo del número de electrones de valencia del átomo neutro*.

Este procedimiento se ilustra calculando las cargas formales en el ion cianuro, CN^-, el cual tiene la siguiente estructura de Lewis:

$$[:C\equiv N:]^-$$

Para el átomo de C, hay dos electrones no enlazantes y tres electrones de los seis del enlace triple ($\frac{1}{2} \times 6 = 3$) para un total de cinco. El número de electrones de valencia de un átomo neutro de C es cuatro. Así, la carga formal del C es $4 - 5 = -1$. Para el N, hay dos electrones no enlazantes y tres electrones del enlace triple. Como el número de electrones de valencia de un átomo neutro de N es cinco, su carga formal es $5 - 5 = 0$:

$$[:\overset{-1}{C}\equiv\overset{0}{N}:]^-$$

Observe que la suma de las cargas formales es igual a la carga general del ion, 1−. Las cargas formales de una molécula neutra deben sumar cero, mientras que las de un ion se suman para coincidir con la carga del ion.

Si para una molécula se pueden representar varias estructuras de Lewis, entonces el concepto de carga formal ayudará a decidir cuál es la más importante, y se designará como la estructura de Lewis *dominante*. Por ejemplo, una estructura de Lewis para el CO_2 tiene dos enlaces dobles, como se vio en la página 298. Sin embargo, también se puede cumplir la regla del octeto dibujando una estructura de Lewis con un enlace sencillo y un enlace triple. Al calcular las cargas formales en estas estructuras, se tiene:

	Ö	=C=	Ö	:Ö̤	—C≡	O:
Electrones de valencia::	6	4	6	6	4	6
−(Electrones asignados al átomo):	6	4	6	7	4	5
Carga formal:	0	0	0	−1	0	+1

En ambos casos observe que las cargas formales suman cero, como debe ser, porque el CO_2 es una molécula neutra. Entonces, ¿cuál es la estructura más adecuada? Como regla general, cuando varias estructuras de Lewis sean posibles, se utilizarán las siguientes reglas para elegir la dominante:

1. En general, la estructura de Lewis dominante es aquella en que las cargas formales de los átomos se acerquen más a cero.
2. Por lo general, una estructura de Lewis en la que cualquier carga negativa resida en los átomos más electronegativos es más dominante que una que tiene cargas negativas en los átomos menos electronegativos.

Así, la primera estructura de Lewis para el CO_2 es la dominante porque los átomos no tienen cargas formales y satisfacen la primera regla. La otra estructura de Lewis que se muestra (y una similar con un enlace triple a la izquierda de O y un enlace simple a la derecha de O) contribuye a la estructura real, pero en menor grado.

Aunque el concepto de carga formal ayuda a arreglar las estructuras de Lewis alternativas, en orden de importancia, es primordial recordar que *las cargas formales no representan cargas reales de los átomos*. Estas cargas son una herramienta útil. Las distribuciones de carga reales en las moléculas y iones se determinan no por las cargas formales, sino por un número de otros factores, que incluyen las diferencias de electronegatividad entre los átomos.



PIÉNSELO UN POCO

Suponga que una estructura de Lewis para una molécula neutra que contiene flúor da como resultado una carga formal de +1 para el átomo de flúor. ¿A qué conclusión llegaría?

EJEMPLO RESUELTO 8.9 Estructuras de Lewis y cargas formales

Tres posibles estructuras de Lewis para el ion tiocianato, NCS^-, son:

$$[:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}-C\equiv S:]^- \qquad [\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}=C=\underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}]^- \qquad [:N\equiv C-\underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}:]^-$$

a) Determine las cargas formales en cada estructura. ***b)*** Apoyándose en las cargas formales, ¿cuál estructura es la dominante?

SOLUCIÓN

a) Los átomos neutros de N, C y S tienen cinco, cuatro y seis electrones de valencia, respectivamente. Es posible determinar las cargas formales en las tres estructuras utilizando las reglas recién explicadas:

$$\overset{-2}{[:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}}-\overset{0}{C}\equiv \overset{+1}{S:]^-} \qquad \overset{-1}{[\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}}=\overset{0}{C}=\overset{0}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}]^-} \qquad \overset{0}{[:N}\equiv \overset{0}{C}-\overset{-1}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}:]^-}$$

Como debe ser, las cargas formales de las tres estructuras suman 1−, la carga del ion. ***b)*** En general, la estructura de Lewis dominante produce cargas formales de la más pequeña magnitud (regla 1). Esas reglas implican que la estructura de la izquierda no puede ser la dominante. Como se explica en la sección 8.4, el N es más electronegativo que el C o el S. Por lo tanto, se espera que cualquier carga formal negativa resida en el átomo de N (regla 2). Por estas dos razones, la estructura de Lewis del centro es la dominante para el ion de NCS^-.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El ion cianato, NCO^-, tiene tres estructuras de Lewis posibles. ***a)*** Dibuje estas tres estructuras y asigne cargas formales a los átomos en cada una. ***b)*** ¿Cuál es la estructura de Lewis dominante?

Respuestas: ***a)***

$$\underset{\textbf{i.}}{\overset{-2}{[:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}}-\overset{0}{C}\equiv \overset{+1}{O:]^-}} \qquad \underset{\textbf{ii.}}{\overset{-1}{[\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}}=\overset{0}{C}=\overset{0}{\ddot{O}]^-}} \qquad \underset{\textbf{iii.}}{\overset{0}{[:N}\equiv \overset{0}{C}-\overset{-1}{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}:]^-}}$$

b) La estructura iii., la cual coloca una carga negativa en el oxígeno, el elemento más electronegativo en el ion, es la estructura de Lewis dominante.

UNA MIRADA DE CERCA

NÚMEROS DE OXIDACIÓN, CARGAS FORMALES Y CARGAS PARCIALES REALES

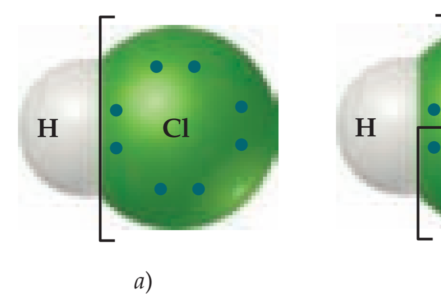
En el capítulo 4 se indicaron las reglas para asignar *números de oxidación* a los átomos. El concepto de electronegatividad es la base de estos números. El número de oxidación de un átomo es la carga que tendría si sus enlaces fueran completamente iónicos. Es decir, para determinar el número de oxidación, se cuentan todos los electrones compartidos con el átomo más electronegativo. Por ejemplo, considere la estructura de Lewis del HCl en la ▼ **FIGURA 8.11***a*). Para asignar números de oxidación, ambos electrones en el enlace covalente entre los átomos se asignan al átomo más electronegativo, Cl. Este procedimiento da al Cl ocho electrones de valencia, uno más que en el átomo neutro. Así, su número de oxidación es -1. El hidrógeno no tiene electrones de valencia cuando se cuentan de esta manera, por lo que se le asigna un número de oxidación de $+1$.

Para asignar cargas formales en esta molécula, se ignora la electronegatividad y se distribuyen los electrones en enlaces por igual a los dos átomos enlazados. En el caso del HCl, se divide el par de electrones enlazantes de forma equitativa entre el H y el Cl, como se muestra en la figura 8.11*b*). En este caso, el Cl tiene siete electrones asignados, los mismos que el átomo neutro de Cl, y el H tiene asignado un electrón. Entonces, las cargas formales tanto del Cl como del H en este compuesto son 0.

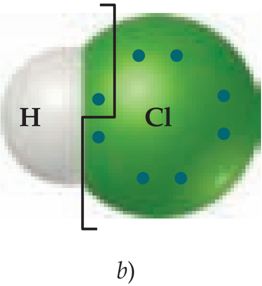
Ni el número de oxidación ni la carga formal dan una descripción precisa de las cargas reales de los átomos, ya que los números de oxidación dan mucha importancia al papel de la electronegatividad, en tanto que las cargas formales la ignoran. Parece razonable que los electrones de los enlaces covalentes deban distribuirse de acuerdo con las electronegatividades relativas de los átomos enlazados. En la figura 8.7 se observa que el Cl tiene una electronegatividad de 3.0, mientras que el H tiene 2.1. Por lo tanto, podría esperarse que el átomo más electronegativo, Cl, tuviera aproximadamente $3.0/(3.0 + 2.1) = 0.59$ de la carga eléctrica en el par de enlace, mientras que el átomo de H tiene $2.1/(3.0 + 2.1) = 0.41$ de la carga. Como el enlace consiste en dos electrones, el átomo de Cl comparte $0.59 \times 2e = 1.18e$, o $0.18e$ más que el átomo neutro del Cl. Esto da lugar a una carga parcial negativa de 0.18− en el Cl y una carga parcial positiva de 0.18+ en el H. (Observe otra vez que se colocan los signos más y menos *antes* de la magnitud al escribir los números de oxidación y las cargas formales, pero se colocan *después* de la magnitud al escribir las cargas reales).

El momento dipolar del HCl da una medida experimental de la carga parcial de cada átomo. En el ejercicio resuelto 8.5 se vio que el momento dipolar del HCl indica una carga parcial de 0.178+ en el H y de 0.178− en el Cl, que prácticamente concuerda con nuestra sencilla aproximación basada en las electronegatividades. Aunque nuestro método de aproximación proporciona números "estimados" para la magnitud de la carga de los átomos, la relación entre las electronegatividades y la separación de las cargas es, por lo general, más complicada. Como se sabe, se han desarrollado programas computacionales que emplean principios de la mecánica cuántica para obtener estimaciones más precisas de las cargas parciales en los átomos, incluso en moléculas complejas. La figura 8.11*c*) muestra una representación gráfica de la distribución de carga en el HCl elaborada con una computadora.

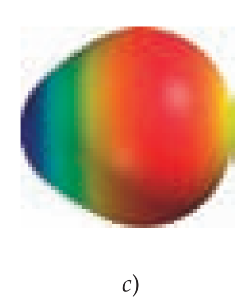
EJERCICIOS RELACIONADOS 8.8, 8.49, 8.50, 8.51, 8.52, 8.86, 8.87, 8.90 y 8.91



a)



b)

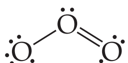


c)

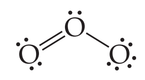
◄ **FIGURA 8.11 Número de oxidación, carga formal y distribución de densidad electrónica para la molécula del HCl.**

8.6 ESTRUCTURAS DE RESONANCIA

Algunas veces se encuentran moléculas y iones cuyos arreglos atómicos determinados experimentalmente no se describen de forma adecuada con una sola estructura de Lewis dominante. Considere el ozono, O_3, el cual es una molécula angular con dos longitudes de enlace iguales, O—O (► **FIGURA 8.12**). Como cada átomo de oxígeno contribuye con seis electrones de valencia, la molécula de ozono tiene 18 electrones de valencia. Esto significa que la estructura de Lewis debe tener un enlace sencillo O—O y un enlace doble O═O para lograr un octeto de electrones alrededor de cada átomo:

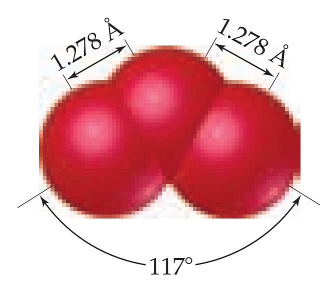


Sin embargo, esta estructura por sí sola no puede ser dominante porque requiere que un enlace O—O sea diferente del otro, al contrario de la estructura observada: se esperaría que el enlace doble O═O fuera más corto que el enlace sencillo O—O. (Sección 8.3) Pero al dibujar la estructura de Lewis, se habría podido colocar el enlace doble O═O del lado izquierdo:



IMAGINE

¿Qué aspecto de esta estructura sugiere que los dos átomos de O externos son, en alguna forma, equivalentes entre sí?

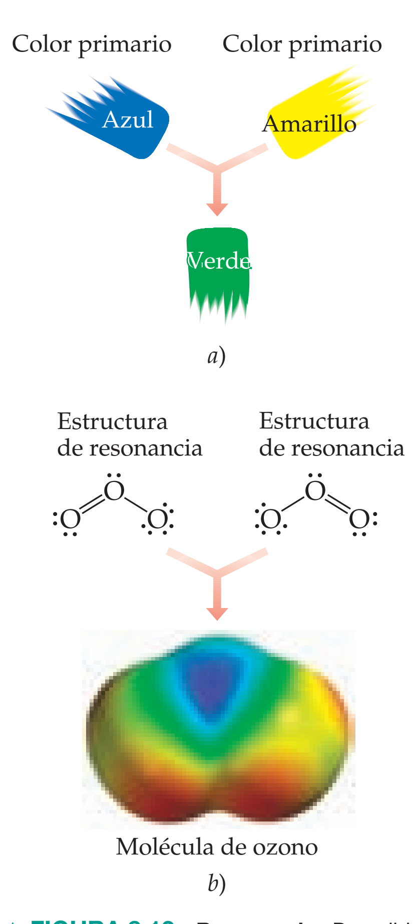


▲ **FIGURA 8.12 Estructura molecular del ozono.**



IMAGINE

¿La densidad electrónica es consistente con iguales pesos para las dos estructuras de resonancia del O_3? Explique.



▲ **FIGURA 8.13 Resonancia.** Describir una molécula como una combinación de diferentes estructuras de resonancia es similar a describir un color de pintura como una combinación de colores primarios. *a*) La pintura verde es una combinación de azul y amarillo. No se puede describir al verde como un solo color primario. *b*) La molécula de ozono es una combinación de dos estructuras de resonancia. No es posible describir a la molécula de ozono en términos de una sola estructura de Lewis.

No existe razón para que una de estas estructuras de Lewis sea dominante, pues ambas son representaciones igualmente válidas de la molécula. Colocar los átomos en estas dos formas alternativas de estructuras de Lewis, pero completamente equivalentes para el ozono, es indistinto; sin embargo, la ubicación de los electrones es diferente. A las estructuras de Lewis de este tipo se les llama **estructuras de resonancia**. Para describir en forma adecuada la estructura del ozono, se escriben ambas estructuras de resonancia y se utiliza una flecha con dos puntas para indicar que la molécula real está descrita por el promedio de las dos:

$$O{=}O{-}O \longleftrightarrow O{-}O{=}O$$

Para comprender por qué ciertas moléculas requieren más de una estructura de resonancia, puede hacerse una analogía con la mezcla de pintura (◀ **FIGURA 8.13**). El azul y el amarillo son colores primarios de pigmentos de pinturas. Una mezcla equitativa de pigmentos azul y amarillo produce un pigmento verde. No es posible describir la pintura verde en términos de un solo color primario, aunque siga teniendo su propia identidad. La pintura verde no oscila entre sus dos colores primarios: no es azul una parte de tiempo ni amarilla el resto del tiempo. De igual forma, las moléculas como el ozono no pueden describirse como oscilando entre las dos estructuras de Lewis individuales que se mostraron; existen dos estructuras de Lewis dominantes equivalentes que contribuyen por igual a la estructura real de la molécula.

El verdadero arreglo de los electrones en las moléculas como el O_3 debe considerarse como una combinación de dos (o más) estructuras de Lewis. Por analogía con la pintura verde, la molécula tiene su propia identidad separada de las estructuras de resonancia individuales. Por ejemplo, la molécula de ozono siempre tiene dos enlaces O—O equivalentes, cuyas longitudes son intermedias entre las longitudes de un enlace sencillo oxígeno–oxígeno y un enlace doble oxígeno–oxígeno. Otra forma de verlo es afirmar que las reglas para dibujar estructuras de Lewis no permiten tener una sola estructura dominante para la molécula de ozono. Por ejemplo, no hay reglas para dibujar medios enlaces. Esta limitación puede sortearse dibujando dos estructuras de Lewis equivalentes que, cuando se promedian, dan algo muy parecido a lo que se observa experimentalmente.



PIÉNSELO UN POCO

Los enlaces O—O del ozono con frecuencia se describen como "uno y medio" enlaces. ¿Esta descripción es consistente con la idea de resonancia?

Como un ejemplo adicional de estructuras de resonancia, considere al ion nitrato, NO_3^-, para el cual pueden dibujarse tres estructuras de Lewis equivalentes:

$$\left[\begin{array}{c} O \\ \| \\ N \\ O \quad O \end{array}\right]^- \longleftrightarrow \left[\begin{array}{c} O \\ | \\ N \\ O{=} \quad O \end{array}\right]^- \longleftrightarrow \left[\begin{array}{c} O \\ | \\ N \\ O \quad {=}O \end{array}\right]^-$$

Observe que el arreglo de los átomos es el mismo en cada estructura; solo difiere la ubicación de los electrones. Al escribir estructuras de resonancia, los mismos átomos deben enlazarse entre sí en todas las estructuras, de tal forma que las únicas diferencias se presenten en las posiciones de los electrones. Las tres estructuras de Lewis para el NO_3^- son igualmente dominantes y juntas describen de forma adecuada al ion nitrato, en el cual son idénticas las tres longitudes de enlace N—O.



PIÉNSELO UN POCO

De la misma forma en que se describen los enlaces O—O en el O_3 como "uno y medio" enlaces, ¿cómo describiría los enlaces N—O en el NO_3^-?

En algunos casos, todas las posibles estructuras de Lewis para una especie podrían no ser equivalentes entre sí. En cambio, tal vez una o más sean dominantes. Más adelante se verán algunos ejemplos.

EJERCICIO RESUELTO 8.10 Estructuras de resonancia

¿Cuál estructura predice que tendrá los enlaces más cortos azufre–oxígeno, el SO_3 o el SO_3^{2-}?

SOLUCIÓN

El átomo de azufre tiene seis electrones de valencia, como el oxígeno. Así, el SO_3 contiene 24 electrones de valencia. Al escribir la estructura de Lewis, se observa que pueden dibujarse tres estructuras de resonancia equivalentes:

Como fue el caso del NO_3^-, la estructura real del SO_3 es una combinación equitativa de las tres. Entonces, cada longitud de enlace S—O debería ser de aproximadamente un tercio entre la longitud de un enlace sencillo y la longitud de un enlace doble. Es decir, deberían ser más cortos que los enlaces sencillos, pero no tan cortos como los enlaces dobles.

El ion SO_3^{2-} tiene 26 electrones, lo que origina una estructura de Lewis dominante en la que todos los enlaces S—O son sencillos:

Nuestro análisis de las estructuras de Lewis nos lleva a concluir que el SO_3 debería tener los enlaces S—O más cortos y el SO_3^{2-} los más largos. Esta conclusión es correcta: las longitudes de enlace S—O medidas experimentalmente son 1.42 Å en el SO_3 y 1.51 Å en el SO_3^{2-}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Dibuje dos estructuras de resonancia equivalentes para el ion formato, HCO_2^-.

Respuesta:

Resonancia en el benceno

La resonancia es un concepto importante para describir los enlaces en las moléculas orgánicas, particularmente las moléculas orgánicas *aromáticas*, una categoría que incluye al hidrocarburo conocido como *benceno*, C_6H_6. Los seis átomos de C están enlazados en un anillo hexagonal, y un átomo de H está enlazado a cada átomo de C. Pueden escribirse dos estructuras de Lewis dominantes equivalentes para el benceno; cada una cumple la regla del octeto. Estas dos estructuras están en resonancia:

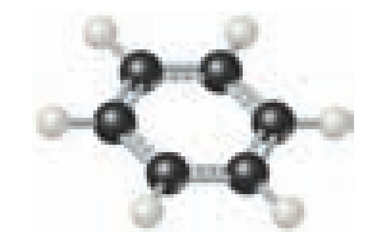
Observe que los enlaces dobles están en diferentes lugares en las dos estructuras. Cada estructura de resonancia muestra tres enlaces sencillos carbono–carbono y tres enlaces dobles carbono–carbono. Sin embargo, los datos experimentales muestran que los seis enlaces C—C tienen la misma longitud, 1.40 Å, valor intermedio entre las longitudes de enlace típicas para un enlace sencillo C—C (1.54 Å) y un enlace doble C═C (1.34 Å). Cada uno de los enlaces C—C en el benceno puede concebirse como una combinación de un enlace sencillo y un enlace doble (▶ **FIGURA 8.14**).

El benceno comúnmente se representa omitiendo los átomos de hidrógeno y mostrando solo el armazón carbono–carbono sin etiquetar los vértices. En esta convención, la resonancia de la molécula se representa, ya sea con dos estructuras separadas por una flecha con dos puntas, o bien, mediante una notación abreviada en la cual se dibuja un hexágono con un círculo en su interior:

La notación abreviada nos recuerda que el benceno es una combinación de dos estructuras de resonancia; enfatiza que los enlaces dobles C═C no pueden asignarse a lados específicos

IMAGINE

¿Cuál es el significado de los enlaces con líneas discontinuas en este modelo de bola-bastón?



▲ **FIGURA 8.14 El benceno, un compuesto orgánico "aromático".** La molécula de benceno es un hexágono regular de átomos de carbono con un átomo de hidrógeno ligado a cada carbono. Las líneas discontinuas representan la combinación de dos estructuras de resonancia equivalentes, conduciendo a enlaces C—C que son intermedios entre los enlaces sencillos y dobles.

del hexágono. Los químicos utilizan ambas representaciones del benceno de manera indistinta.

El arreglo de los enlaces del benceno confiere una estabilidad especial a la molécula. Como resultado, millones de compuestos orgánicos contienen el característico anillo de seis miembros del benceno. Muchos de estos compuestos son importantes en bioquímica, en la industria farmacéutica y en la producción de materiales modernos.

PIÉNSELO UN POCO

Cada estructura de Lewis del benceno tiene tres enlaces dobles C═C. Otro hidrocarburo que contiene tres enlaces dobles C═C es el *hexatrieno*, C_6H_8. Una estructura de Lewis para el hexatrieno es

```
H   H   H   H   H   H
|   |   |   |   |   |
C ═ C ─ C ═ C ─ C ═ C
|                   |
H                   H
```

¿Esperaría que el hexatrieno tenga múltiples estructuras de resonancia? Si no es así, ¿por qué esta molécula es distinta a la del benceno en relación con la resonancia?

8.7 EXCEPCIONES A LA REGLA DEL OCTETO

La regla del octeto es tan sencilla y útil para introducir los conceptos básicos de los enlaces que podría pensarse que siempre se cumple. Sin embargo, en la sección 8.2 se indicaron sus limitaciones al tratar con compuestos iónicos de los metales de transición. La regla también falla en muchas situaciones que implican enlaces covalentes. Estas excepciones a la regla del octeto son de tres tipos principales:

1. Moléculas y iones poliatómicos que contienen un número impar de electrones.
2. Moléculas y iones poliatómicos en los que un átomo tiene menos de un octeto de electrones de valencia.
3. Moléculas y iones poliatómicos en los que un átomo tiene más de un octeto de electrones de valencia.

Número impar de electrones

En la gran mayoría de las moléculas y iones poliatómicos, el número total de electrones de valencia es par y ocurre un apareamiento completo de electrones. Sin embargo, en algunas moléculas y iones poliatómicos, como el ClO_2, NO, NO_2 y O_2^-, el número de electrones de valencia es impar. Es imposible aparear totalmente estos electrones y no puede lograrse un octeto alrededor de cada átomo. Por ejemplo, el NO contiene 5 + 6 = 11 electrones de valencia. Las dos estructuras de Lewis más importantes para esta molécula son

N═O y N═O

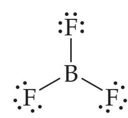


PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de las estructuras de Lewis para el NO es dominante, de acuerdo con el análisis de las cargas formales?

Menos de un octeto de electrones de valencia

Una segunda excepción se presenta cuando hay menos de ocho electrones de valencia alrededor de un átomo en una molécula o ion poliatómico. Esta situación también es relativamente rara (con excepción del hidrógeno y el helio, como ya se explicó), y se presenta con más frecuencia en compuestos del boro y del berilio. Como un ejemplo, considere el trifluoruro de boro, BF_3. Al seguir los primeros cuatro pasos de nuestro procedimiento para representar estructuras de Lewis, se obtiene la estructura



que solo tiene seis electrones alrededor del átomo de boro. La carga formal es cero en B y en F, y se podría completar el octeto alrededor del boro formando un enlace doble (paso 5). Al hacerlo, se observa que hay tres estructuras de resonancia equivalentes (las cargas formales se muestran en rojo):

Cada una de estas estructuras obliga a un átomo de flúor a compartir electrones adicionales con el átomo de boro, lo que es inconsistente con la alta electronegatividad del flúor. En efecto, las cargas formales nos indican que esta es una situación desfavorable. En cada estructura, el átomo de F implicado en el enlace doble B═F tiene una carga formal de +1, mientras que el átomo de B menos electronegativo tiene una carga formal de −1. Así, las estructuras de resonancia donde hay un enlace doble B═F son menos importantes que las que tienen menos de un octeto de electrones de valencia alrededor del boro:

Dominante

Menos importante

Usualmente, se representa al BF_3 solo por la estructura de resonancia dominante, en la que hay seis electrones de valencia alrededor del boro. El comportamiento químico del BF_3 es congruente con esta representación. En particular, el BF_3 reacciona enérgicamente con moléculas que tienen un par de electrones no compartido que puede utilizarse para formar un enlace con el boro, como, por ejemplo, en la reacción:

En el compuesto estable NH_3BF_3, el boro tiene un octeto de electrones de valencia.

Más de un octeto de electrones de valencia

La tercera clase de las excepciones, y la más frecuente, consiste en moléculas o iones poliatómicos en los que hay más de ocho electrones en la capa de valencia de un átomo. Por ejemplo, cuando se dibuja la estructura de Lewis para el PF_5, se obliga a colocar diez electrones alrededor del átomo de fósforo central:

Es frecuente que los iones y moléculas con más de un octeto de electrones alrededor del átomo central se llamen *hipervalentes*. Otros ejemplos de especies hipervalentes son el SF_4, AsF_6^- y ICl_4^-. Las moléculas correspondientes con un átomo del segundo periodo como átomo central, como el NCl_5 y OF_4 *no* existen.

Las moléculas hipervalentes solo están formadas por átomos del periodo 3 y de ahí hacia abajo en la tabla periódica. La principal razón de su formación es el tamaño relativamente grande del átomo central. Por ejemplo, un átomo de P es lo suficientemente grande para que cinco átomos de F (o aun cinco átomos de Cl) puedan enlazarse a él sin estorbarse

entre sí. En cambio, un átomo de N es muy pequeño para acomodar cinco átomos ligados a él. Como el tamaño es un factor, las moléculas hipervalentes ocurren con mayor frecuencia cuando el átomo central está enlazado a los átomos más pequeños y más electronegativos, como F, Cl y O.

El concepto de una capa de valencia con más de un octeto de electrones también es consistente con la presencia de orbitales *nd* sin llenar en átomos del periodo 3 y hacia abajo. En comparación, los elementos del segundo periodo solo tienen orbitales de valencia 2*s* y 2*p* disponibles para formar enlaces. Un análisis detallado de los enlaces en moléculas como PF_5 y SF_6 sugiere que la presencia de orbitales 3*d* sin llenar, en P y S, tiene un menor impacto relativo en la formación de moléculas hipervalentes, y la creencia general actual es que el gran tamaño de los átomos del periodo 3 es el factor más importante.

EJERCICIO RESUELTO 8.11 **Estructura de Lewis para un ion con más de un octeto de electrones**

Dibuje la estructura de Lewis para el ICl_4^-.

SOLUCIÓN

El yodo (grupo 7A) tiene siete electrones de valencia. Cada átomo de cloro (grupo 7A) también tiene siete. Se añade un electrón para tomar en cuenta la carga 1− del ion. Por lo tanto, el número total de electrones de valencia es

$$7 + (4 \times 7) + 1 = 36$$

El átomo de I es el átomo central en el ion. Para colocar ocho electrones alrededor de cada átomo de Cl (incluyendo un par de electrones entre el I y cada Cl para representar el enlace sencillo entre estos átomos) se requieren $8 \times 4 = 32$ electrones.

Así, quedan $36 - 32 = 4$ electrones para ubicarse en el yodo, que es el átomo más grande:

$[ICl_4]^-$ (:C̤̈l: unidos a İ̤ con dos pares libres)

El yodo tiene 12 electrones de valencia a su alrededor, cuatro más que los necesarios para un octeto.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) ¿Cuál de los siguientes átomos nunca se encuentra con más de un octeto de electrones de valencia a su alrededor: S, C, P, Br? ***b***) Dibuje la estructura de Lewis para el XeF_2.

Respuestas: ***a***) C, ***b***) :F̤̈—Ẍ̤e—F̤̈:

Finalmente, hay estructuras de Lewis en donde se tendría que decidir entre satisfacer la regla del octeto y obtener las cargas formales más favorables mediante el uso de más de un octeto de electrones. Por ejemplo, considere las siguientes estructuras de Lewis para el ion fosfato, PO_4^{3-}:

Izquierda: $[PO_4]^{3-}$ con cuatro enlaces sencillos P—O; cargas formales: P +1, cada O −1.
Derecha: $[PO_4]^{3-}$ con un enlace doble O=P y tres enlaces sencillos P—O; cargas formales: O (doble enlace) 0, P 0, los otros tres O −1.

Las cargas formales de los átomos se muestran en rojo. En la estructura de la izquierda, el átomo de P cumple la regla del octeto. Sin embargo, en la estructura de la derecha, el átomo de P tiene cinco pares de electrones, lo que da lugar a cargas formales más pequeñas en los átomos. (Usted debería observar que hay tres estructuras de resonancia adicionales para la estructura de Lewis de la derecha).

Los químicos continúan debatiendo cuál de estas dos estructuras es dominante para el PO_4^{3-}. De acuerdo con algunos investigadores, recientes cálculos teóricos basados en la mecánica cuántica sugieren que la estructura de la izquierda es la dominante. Otros investigadores afirman que las longitudes de enlace en el ion son más consistentes si la estructura dominante es la de la derecha. Este desacuerdo es un conveniente recordatorio de que, en general, múltiples estructuras de Lewis pueden contribuir a la distribución electrónica real en un átomo o en una molécula.

8.8 FUERZA DE ENLACES COVALENTES

La estabilidad de una molécula está relacionada con la fuerza de sus enlaces covalentes. La fuerza de un enlace covalente entre dos átomos está determinada por la energía necesaria para romper el enlace. Es más fácil relacionar la fuerza de enlace con el cambio de entalpía en reacciones donde los enlaces se rompen. (Sección 5.4) La **entalpía de enlace** es el cambio de entalpía, ΔH, para la ruptura de un enlace en particular en un mol de la sustancia gaseosa. Por ejemplo, la entalpía de enlace para el enlace en el Cl_2 es el cambio de entalpía cuando 1 mol de $Cl_2(g)$ se disocia en átomos de cloro:

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}-\ddot{\underset{..}{Cl}}:(g) \longrightarrow 2\ :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot(g)$$

Se utiliza la letra D seguida por el enlace en cuestión para representar las entalpías de enlace. Así, por ejemplo, $D(\text{Cl—Cl})$ es la entalpía de enlace para el enlace en Cl_2, y $D(\text{H—Br})$ es la entalpía de enlace para el enlace en HBr.

Es relativamente sencillo asignar entalpías de enlace a los enlaces en una molécula diatómica, ya que en estos casos la entalpía de enlace es la energía requerida para disociar la molécula en sus átomos. Sin embargo, muchos enlaces importantes, tales como el enlace C—H solo existen en moléculas poliatómicas. Usualmente, para estos enlaces se emplean entalpías de enlace *promedio*. Por ejemplo, el cambio de entalpía para el siguiente proceso, en el cual una molécula de metano se descompone en sus cinco átomos (un proceso llamado *atomización*), se puede utilizar para definir una entalpía de enlace promedio para el enlace C—H, $D(\text{C—H})$:

$$\text{H—}\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}}}\text{—H}(g) \longrightarrow \cdot\dot{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot(g) + 4\,\text{H}\cdot(g) \qquad \Delta H = 1660 \text{ kJ}$$

Debido a que existen cuatro enlaces C—H equivalentes en el metano, la entalpía de atomización es igual a la suma de las entalpías de enlace de los cuatro enlaces C—H. Por lo tanto, la entalpía de enlace promedio C—H para el CH_4 es $D(\text{C—H}) = (1660/4)$ kJ/mol = 415 kJ/mol.

La entalpía de enlace de un par dado de átomos, digamos C—H, depende del resto de la molécula que contiene el par de átomos. Sin embargo, por lo regular, la variación de una molécula a otra es pequeña, lo cual apoya la idea de que los pares de electrones de enlace se localizan entre los átomos. Si se consideran las entalpías de enlace C—H en muchos compuestos diferentes, se encuentra que la entalpía de enlace promedio es de 413 kJ/mol, muy cercana al valor 415 kJ/mol calculado a partir del CH_4.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo podría utilizar la entalpía de atomización del hidrocarburo etano, $C_2H_6(g)$ junto con el valor $D(\text{C—H})$ = 413 kJ/mol para estimar el valor para $D(\text{C—C})$?

La ▶ **TABLA 8.4** presenta entalpías de enlace promedio para diversos pares de átomos. *La entalpía de enlace siempre es una cantidad positiva*; siempre se necesita energía para romper los enlaces químicos. A la inversa, cuando se forma un enlace entre dos átomos gaseosos o fragmentos moleculares, *siempre* se libera energía. Cuanto más grande es la entalpía de enlace, más fuerte será el enlace. En general, una molécula con enlaces químicos fuertes tiene menos tendencia a experimentar cambios químicos que una con enlaces débiles. Por ejemplo, el N_2, el cual tiene un muy fuerte enlace triple N≡N es muy poco reactivo, mientras que la hidracina, N_2H_4, la cual tiene un enlace sencillo N—N es altamente reactiva.



PIÉNSELO UN POCO

A partir de las entalpías de enlace, ¿cuál esperaría que fuera más reactivo, el oxígeno, O_2, o el peróxido de hidrógeno, H_2O_2?

TABLA 8.4 • Entalpías de enlace promedio (kJ/mol)

Enlaces sencillos

C—H	413	N—H	391	O—H	463	F—F	155
C—C	348	N—N	163	O—O	146		
C—N	293	N—O	201	O—F	190	Cl—F	253
C—O	358	N—F	272	O—Cl	203	Cl—Cl	242
C—F	485	N—Cl	200	O—I	234		
C—Cl	328	N—Br	243			Br—F	237
C—Br	276			S—H	339	Br—Cl	218
C—I	240	H—H	436	S—F	327	Br—Br	193
C—S	259	H—F	567	S—Cl	253		
		H—Cl	431	S—Br	218	I—Cl	208
Si—H	323	H—Br	366	S—S	266	I—Br	175
Si—Si	226	H—I	299			I—I	151
Si—C	301						
Si—O	368						
Si—Cl	464						

Enlaces múltiples

C=C	614	N=N	418	O_2	495
C≡C	839	N≡N	941		
C=N	615	N=O	607	S=O	523
C≡N	891			S=S	418
C=O	799				
C≡O	1072				

Entalpías de enlace y las entalpías de reacciones

Las entalpías de enlace promedio sirven para estimar las entalpías de las reacciones en las que se rompen enlaces y se forman otros nuevos. Este procedimiento permite estimar rápidamente si una reacción dada será endotérmica ($\Delta H > 0$) o exotérmica ($\Delta H < 0$) incluso si no se conoce ΔH_f° para todas las especies implicadas.

Nuestra estrategia para estimar las entalpías de reacción es una aplicación directa de la ley de Hess. (Sección 5.6) Se emplea el hecho de que la ruptura de enlaces siempre es un proceso endotérmico y la formación de enlaces siempre es un proceso exotérmico. Así, imagine que la reacción ocurre en dos etapas:

1. Se proporciona la suficiente energía para romper los enlaces en los reactivos que no están presentes en los productos. La entalpía del sistema aumenta por la suma de las entalpías de enlace de los enlaces que se rompen.
2. Se forman los enlaces en los productos que no están presentes en los reactivos. Esta etapa libera energía y, por lo tanto, disminuye la entalpía del sistema por la suma de las entalpías de enlace de los enlaces que se forman.

La entalpía de la reacción, ΔH_{rxn}, se estima como la suma de las entalpías de enlace de los enlaces rotos, menos la suma de las entalpías de enlace de los enlaces formados:

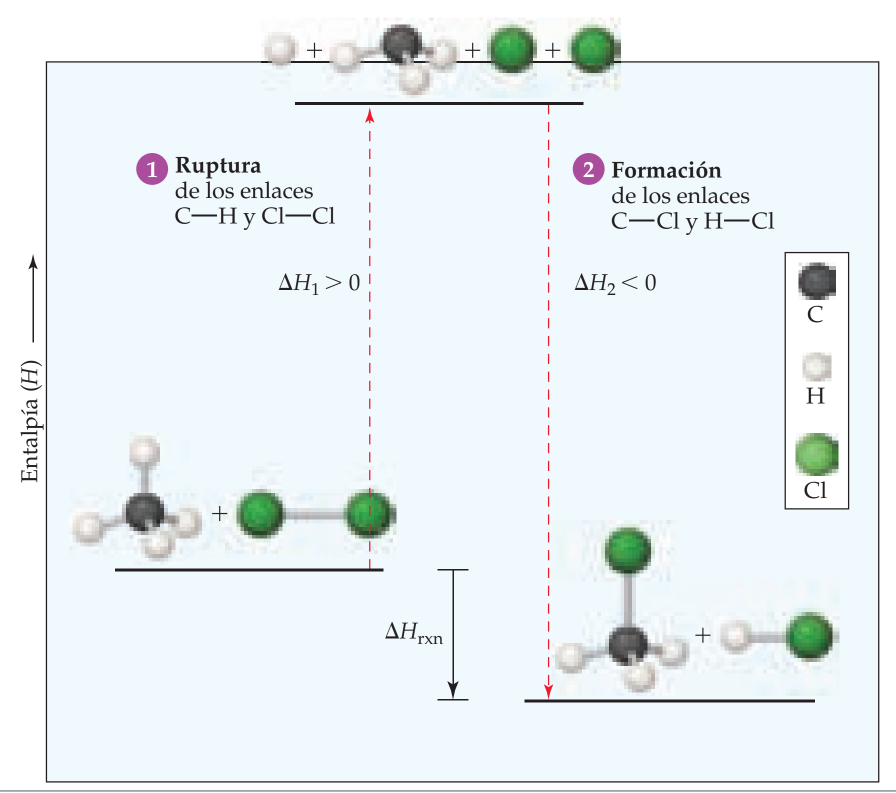
$$\Delta H_{rxn} = \sum(\text{entalpías de enlace de los enlaces que se rompen}) - \sum(\text{entalpías de enlace de los enlaces que se forman}) \quad [8.12]$$

Por ejemplo, considere la reacción en fase gaseosa entre el metano, CH_4, y el cloro para producir cloruro de metilo, CH_3Cl, y cloruro de hidrógeno, HCl:

$$H{-}CH_3(g) + Cl{-}Cl(g) \longrightarrow Cl{-}CH_3(g) + H{-}Cl(g) \quad \Delta H_{rxn} = ? \quad [8.13]$$

IMAGINE:

¿Esta reacción es exotérmica o endotérmica?



◀ **FIGURA 8.15 Uso de las entalpías de enlace para calcular ΔH_{rxn}.** Las entalpías de enlace promedio se utilizan para estimar el ΔH_{rxn} de la reacción en la ecuación 8.13.

En la ▲ **FIGURA 8.15**. aparece nuestro procedimiento de dos etapas. Observe los siguientes enlaces que se rompen y los que se forman:

Enlaces que se rompen: 1 mol C—H, 1 mol Cl—Cl

Enlaces que se forman: 1 mol C—Cl, 1 mol H—Cl

Primero se proporciona suficiente energía para romper los enlaces C—H y Cl—Cl, lo cual eleva la entalpía del sistema (esto se indica como $\Delta H_1 > 0$ en la figura 8.15). Entonces se forman los enlaces C—Cl y H—Cl, lo cual libera energía y disminuye la entalpía del sistema ($\Delta H_2 < 0$). Mediante la ecuación 8.12 y los datos de la tabla 8.4, se estima la entalpía de la reacción:

$$\Delta H_{rxn} = [D(\text{C—H}) + D(\text{Cl—Cl})] - [D(\text{Cl—Cl}) + D(\text{H—Cl})]$$
$$= (413 \text{ kJ} + 242 \text{ kJ}) - (328 \text{ kJ} + 431 \text{ kJ}) = -104 \text{ kJ}$$

La reacción es exotérmica porque los enlaces en los productos (especialmente el enlace H—Cl) son más fuertes que los enlaces en los reactivos (especialmente el enlace Cl—Cl).

Por lo general, se utilizan entalpías de enlace para estimar ΔH_{rxn}, solo si no están disponibles los valores de ΔH_f° necesarios. Para la reacción anterior, no es posible calcular ΔH_{rxn} con los valores de ΔH_f° y la ley de Hess porque el valor de ΔH_f° para el $CH_3Cl(g)$ no está dado en el apéndice C. Si se obtiene el valor de ΔH_f° para el $CH_3Cl(g)$ de otra fuente y se utiliza la ecuación 5.31,

$$\Delta H^\circ_{rxn} = \Sigma n \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Sigma m \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

se encuentra que $\Delta H_{rxn} = -99.8$ kJ para la reacción en la ecuación 8.13. Así, el uso de entalpías de enlace promedio ofrece una estimación razonablemente exacta del cambio real de entalpía de la reacción.

Es importante recordar que las entalpías de enlace se deducen para moléculas *gaseosas* y que, con frecuencia, son valores *promedio*. No obstante, las entalpías de enlace promedio son útiles para estimar con rapidez las entalpías de reacción, especialmente para reacciones en fase gaseosa.

TABLA 8.5 • Longitudes de enlace promedio para algunos enlaces sencillos, dobles y triples

Enlace	Longitud del enlace (Å)	Enlace	Longitud del enlace (Å)
C—C	1.54	N—N	1.47
C=C	1.34	N=N	1.24
C≡C	1.20	N≡N	1.10
C—N	1.43	N—O	1.36
C=N	1.38	N=O	1.22
C≡N	1.16		
		O—O	1.48
C—O	1.43	O=O	1.21
C=O	1.23		
C≡O	1.13		

EJERCICIO RESUELTO 8.12 Uso de las entalpías de enlace promedio

Utilizando los datos de la tabla 8.4, estime ΔH para la reacción:

$$2\ \mathrm{H{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}H}(g) + 7\ O_2(g) \longrightarrow 4\ \mathrm{O{=}C{=}O}(g) + 6\ \mathrm{H{-}O{-}H}(g)$$

SOLUCIÓN

Análisis Se pide estimar el cambio de entalpía para una reacción química mediante las entalpías de enlace promedio para los enlaces que se rompen y para los que se forman.

Estrategia En los reactivos, deben romperse doce enlaces C—H y dos enlaces C—C en las dos moléculas de C_2H_6 y siete enlaces de O_2 en las siete moléculas de O_2. En los productos, se forman ocho enlaces C=O (dos en cada CO_2) y doce enlaces O—H (dos en cada H_2O).

Solución Mediante la ecuación 8.12 y los datos de la tabla 8.4, se tiene

$$\begin{aligned}\Delta H &= [12D(\mathrm{C{-}H}) + 2D(\mathrm{C{-}C}) + 7D(\mathrm{O_2})] - [8D(\mathrm{C{=}O}) + 12D(\mathrm{O{-}H})]\\ &= [12(413\ \mathrm{kJ}) + 2(348\ \mathrm{kJ}) + 7(495\ \mathrm{kJ})] - [8(799\ \mathrm{kJ}) + 12(463\ \mathrm{kJ})]\\ &= 9117\ \mathrm{kJ} - 11948\ \mathrm{kJ}\\ &= -2831\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

Comprobación Esta estimación puede compararse con el valor de −2856 kJ calculado a partir de datos termoquímicos más exactos; la concordancia es aceptable.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Consultando la tabla 8.4, estime ΔH para la reacción

$$\mathrm{H{-}\underset{H}{N}{-}\underset{H}{N}{-}H}(g) \longrightarrow \mathrm{N{\equiv}N}(g) + 2\ \mathrm{H{-}H}(g)$$

Respuesta: −86 kJ

Entalpía de enlace y longitud de enlace

Así como es posible definir la entalpía de enlace promedio, también se puede definir una longitud de enlace promedio para diversos enlaces comunes (▲ TABLA 8.5). En cualquier par atómico es de particular interés la relación entre la entalpía de enlace, la longitud de enlace y el número de enlaces entre los átomos. Por ejemplo, se pueden utilizar los datos de las tablas 8.4 y 8.5 para comparar las longitudes de enlace y las entalpías de enlace de los enlaces sencillos, dobles y triples de carbono−carbono:

C—C	C=C	C≡C
1.54 Å	1.34 Å	1.20 Å
348 kJ/mol	614 kJ/mol	839 kJ/mol

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Los explosivos y Alfred Nobel

Los enlaces químicos son capaces de almacenar enormes cantidades de energía. Quizá la ilustración más gráfica de este hecho se presenta en ciertas sustancias moleculares empleadas como explosivos. Nuestro análisis sobre las entalpías de enlace permite examinar con mayor detalle algunas de las propiedades de tales sustancias explosivas.

Una sustancia explosiva útil debe: **1.** descomponerse muy exotérmicamente, **2.** tener productos gaseosos de manera que una gran presión del gas acompañe a la descomposición, **3.** descomponerse muy rápidamente y **4.** ser lo suficientemente estable para que pueda detonar de modo predecible. La combinación de los primeros tres efectos produce la generación violenta de calor y de gases.

Para generar la reacción más exotérmica, un explosivo debería tener enlaces químicos débiles y descomponerse en moléculas con enlaces muy fuertes. La tabla 8.4 indica que los enlaces N≡N, C≡O y C═O están entre los más fuertes. No es de sorprender que, en general, los explosivos estén diseñados para generar los productos gaseosos $N_2(g)$, $CO(g)$ y $CO_2(g)$. Casi siempre se produce también vapor de agua.

Muchos explosivos comunes son moléculas orgánicas que contienen grupos nitro (NO_2) o nitrato (NO_3) unidos a un esqueleto de carbono. A continuación se muestran las estructuras de Lewis de dos de los explosivos más familiares, nitroglicerina y trinitrotolueno (TNT) (para mayor claridad, no se exhiben las estructuras de resonancia). El TNT contiene el anillo de seis miembros característico del benceno.

Nitroglicerina

Trinitrotolueno (TNT)

La nitroglicerina es un líquido aceitoso, de color amarillo pálido. Es muy *sensible a los choques*: basta agitar el líquido para provocar su descomposición explosiva en gases nitrógeno, dióxido de carbono, agua y oxígeno:

$$4\,C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6\,N_2(g) + 12\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g) + O_2(g)$$

Las grandes entalpías de enlace del N_2 (941 kJ/mol), del CO_2 (2 × 799 kJ/mol) y del H_2O (2 × 463 kJ/mol) hacen que esta reacción sea enormemente exotérmica. La nitroglicerina es un explosivo excepcionalmente inestable debido a que está en *balance explosivo* casi perfecto. Con excepción de una pequeña cantidad producida de $O_2(g)$, los únicos productos son N_2, CO_2 y H_2O. También observe que, a diferencia de las reacciones de combustión (Sección 3.2), las explosiones son completamente autosuficientes. Ningún otro reactivo, como el $O_2(g)$, se necesita para la descomposición explosiva.

Debido a que la nitroglicerina es tan inestable, es difícil utilizarla como un explosivo controlable. El inventor sueco Alfred Nobel (▼ **FIGURA 8.16**) descubrió que al mezclar nitroglicerina con un material sólido absorbente, como tierra de diatomeas o celulosa, resulta un explosivo sólido (*dinamita*) que es mucho más seguro que la nitroglicerina líquida.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 8.98 y 8.99

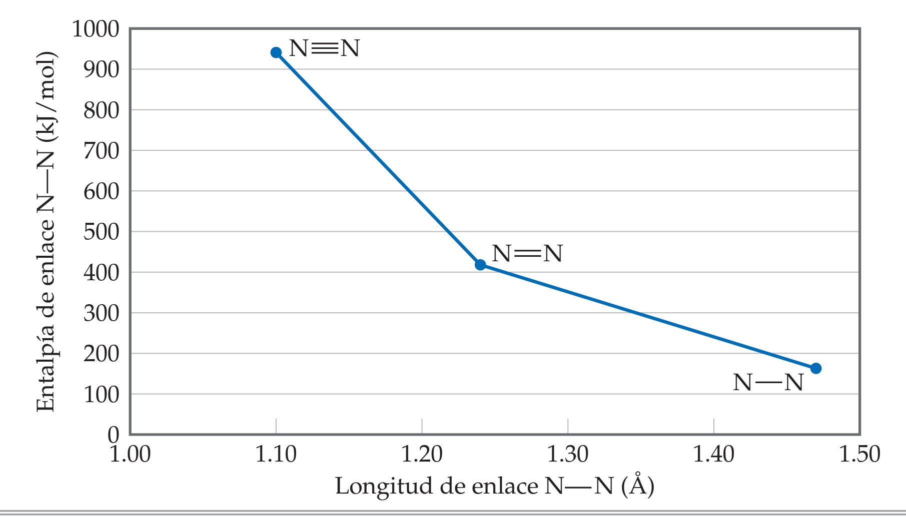


▲ **FIGURA 8.16 Alfred Nobel (1833-1896), el inventor sueco de la dinamita.** De acuerdo con muchos relatos, el descubrimiento de Nobel de que la nitroglicerina podía hacerse más estable absorbiéndola en celulosa fue un hecho fortuito. Este descubrimiento convirtió a Nobel en un hombre muy rico. Sin embargo, también era un hombre complejo y solitario, que nunca se casó, enfermaba con frecuencia y padecía de depresión crónica. Inventó el explosivo militar más potente hasta la fecha, pero apoyó intensamente los movimientos internacionales en favor de la paz. En su testamento estipuló que su fortuna se utilizara para otorgar premios a quienes “hubieran conferido los mayores beneficios a la humanidad”, incluyendo la conservación de la paz y la “fraternidad entre las naciones”. El Premio Nobel es probablemente el reconocimiento más anhelado que un científico, escritor o defensor de la paz pueda recibir.

Al incrementarse el número de enlaces entre los átomos de carbono, la entalpía de enlace aumenta y la longitud de enlace disminuye. Es decir, los átomos de carbono se mantienen con más fuerza y se encuentran más unidos entre sí. En general, *al incrementarse el número de enlaces entre dos átomos, el enlace se vuelve más corto y más fuerte*. En la ▶ **FIGURA 8.17** se ilustra esta tendencia para enlaces N—N sencillos, dobles y triples.

IMAGINE

En la gráfica, ambos segmentos de recta tienen pendientes negativas. ¿Por qué esto tiene sentido?



▶ **FIGURA 8.17 Fuerza de enlace contra longitud de enlace para enlaces N—N.**

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO Conjunción de conceptos

El fosgeno, una sustancia que se usó como gas venenoso durante la Primera Guerra Mundial, fue elaborado mediante la acción de la luz solar sobre una mezcla de gases de monóxido de carbono y cloro. Su nombre proviene de las palabras griegas *phos* (luz) y *genes* (nacido de). El fosgeno tiene la siguiente composición elemental: 12.14% C, 16.17% O y 71.69% Cl en masa. Su masa molar es de 98.9 g/mol. ***a***) Determine la fórmula molecular de este compuesto. ***b***) Dibuje tres estructuras de Lewis para la molécula que cumplan la regla del octeto para cada átomo. (Los átomos de Cl y O se enlazan al C). ***c***) Utilizando cargas formales, determine cuál estructura de Lewis es dominante. ***d***) Empleando entalpías de enlace promedio, estime el ΔH para la formación de fosgeno gaseoso a partir de $CO(g)$ y $Cl_2(g)$.

SOLUCIÓN

a) La fórmula empírica del fosgeno se determina a partir de su composición elemental. (Sección 3.5) Suponiendo 100 g del compuesto y calculando el número de moles de C, O y Cl en esta muestra, se tiene:

$$(12.14 \text{ g C})\left(\frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}}\right) = 1.011 \text{ mol C}$$

$$(16.17 \text{ g O})\left(\frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g O}}\right) = 1.011 \text{ mol O}$$

$$(71.69 \text{ g Cl})\left(\frac{1 \text{ mol Cl}}{35.45 \text{ g Cl}}\right) = 2.022 \text{ mol Cl}$$

La razón del número de moles de cada elemento, obtenida al dividir cada número de moles entre la cantidad más pequeña, indica que existe un C y un O por cada dos Cl en la fórmula empírica, $COCl_2$.

La masa molar de la fórmula empírica es $12.01 + 16.00 + 2(35.45) = 98.91$ g/mol, la misma que la masa molar de la molécula. Así, $COCl_2$ es la fórmula molecular.

b) El carbono tiene cuatro electrones de valencia, el oxígeno tiene seis y el cloro tiene siete, lo que da $4 + 6 + 2(7) = 24$ electrones para las estructuras de Lewis. Al dibujar una estructura de Lewis solo con enlaces sencillos, entonces el átomo central de carbono no logra un octeto. Si se utilizan enlaces múltiples, tres estructuras cumplen la regla del octeto:

:Cl—C(=O)—Cl: ⟷ Cl=C(—O)—Cl: ⟷ :Cl—C(—O)=Cl

c) Al calcular las cargas formales en cada átomo se obtiene:

$$\text{:}\ddot{\text{Cl}}^{0}\!-\!\overset{\overset{:\text{O}:^{0}}{\|}}{\text{C}}{}^{0}\!-\!\ddot{\text{Cl}}\text{:}^{0} \;\longleftrightarrow\; \ddot{\text{Cl}}^{+1}\!=\!\overset{\overset{:\ddot{\text{O}}:^{-1}}{|}}{\text{C}}{}^{0}\!-\!\ddot{\text{Cl}}\text{:}^{0} \;\longleftrightarrow\; \text{:}\ddot{\text{Cl}}^{0}\!-\!\overset{\overset{:\ddot{\text{O}}:^{-1}}{|}}{\text{C}}{}^{0}\!=\!\ddot{\text{Cl}}^{+1}$$

Se espera que la primera estructura sea la dominante porque tiene las cargas formales más pequeñas en cada átomo. De hecho, por lo general, la molécula se representa mediante esta estructura de Lewis.

d) Al escribir la ecuación química en términos de las estructuras de Lewis de las moléculas, se tiene

$$:\text{C}\equiv\text{O}: \quad + \quad :\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{Cl}}: \quad \longrightarrow \quad :\ddot{\text{Cl}}-\overset{\overset{:\text{O}:}{\|}}{\text{C}}-\ddot{\text{Cl}}:$$

Así, la reacción implica romper un enlace C≡O y un enlace Cl—Cl, y formar un enlace C═O y dos enlaces. Empleando las entalpías de enlace C—Cl de la tabla 8.4, se tiene

$$\Delta H = D(\text{C}\equiv\text{O}) + D(\text{Cl}-\text{Cl}) - [D(\text{C}=\text{O}) + 2D(\text{C}-\text{Cl})]$$
$$= 1072 \text{ kJ} + 242 \text{ kJ} - [799 \text{ kJ} + 2(328 \text{ kJ})] = -141 \text{ kJ}$$

Observe que la reacción es exotérmica. Sin duda, se necesita energía del sol, o de otra fuente, para iniciar la reacción como ocurre en la combustión de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ para formar $H_2O(g)$ (figura 5.14).

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 8.1 En este capítulo nos hemos concentrado en las interacciones que dan lugar a la formación de **enlaces químicos**. Estos enlaces se clasifican en tres grupos generales: **enlaces iónicos**, los cuales resultan de las fuerzas electrostáticas que existen entre los iones de carga opuesta; **enlaces covalentes**, que se originan cuando dos átomos comparten los electrones, y **enlaces metálicos**, que ocurren cuando los metales comparten electrones de manera deslocalizada. La formación de enlaces implica interacciones de los electrones más externos de los átomos, sus electrones de valencia. Los electrones de valencia de un átomo pueden representarse mediante símbolos de electrón-punto, llamados **símbolos de Lewis**. Con frecuencia, las tendencias de los átomos para ganar, perder o compartir sus electrones de valencia siguen la **regla del octeto**, la cual puede verse como un intento de los átomos por lograr una configuración electrónica de gas noble.

SECCIÓN 8.2 Los enlaces iónicos resultan de la transferencia de electrones de un átomo a otro, lo que implica la formación de una red tridimensional de partículas cargadas. Las estabilidades de las sustancias iónicas provienen de las fuertes atracciones electrostáticas entre un ion y los iones circundantes de carga opuesta. La magnitud de estas interacciones se mide con la **energía de red**, que es la energía necesaria para separar una red iónica en iones gaseosos. La energía de red se incrementa al aumentar la carga en los iones y al disminuir la distancia entre los iones. El **ciclo de Born-Haber** es un ciclo termoquímico muy útil en el cual se utiliza la ley de Hess para calcular la energía de red como la suma de las varias etapas en la formación de un compuesto iónico.

SECCIÓN 8.3 Un enlace covalente se origina cuando dos átomos comparten electrones. Se puede representar la distribución electrónica en las moléculas por medio de las **estructuras de Lewis**, las cuales indican cuántos electrones de valencia están implicados en la formación de enlaces y cuántos permanecen como pares de electrones sin compartir. La regla del octeto ayuda a determinar cuántos enlaces se formarán entre dos átomos. Al compartir un par de electrones se produce un **enlace sencillo**; compartir dos o tres pares de electrones entre dos átomos implica un **enlace doble** o un **enlace triple**, respectivamente. Los enlaces dobles y triples son ejemplos de enlaces múltiples entre los átomos. La longitud de enlace disminuye al aumentar el número de enlaces entre los átomos.

SECCIÓN 8.4 En los enlaces covalentes, los electrones no necesariamente se comparten de manera equitativa entre dos átomos. La **polaridad del enlace** ayuda a describir la manera desigual en que los electrones se comparten en un enlace. En un **enlace covalente no polar** los electrones del enlace se comparten equitativamente entre los dos átomos; en un **enlace covalente polar** uno de los átomos ejerce mayor atracción por los electrones que el otro.

La **electronegatividad** es una medida numérica de la capacidad de un átomo para competir con otros átomos por los electrones compartidos entre ellos. El flúor es el elemento más electronegativo, lo que significa que tiene la mayor capacidad de atraer electrones de otros átomos. El intervalo de los valores de electronegatividad va de 0.7 para el Cs hasta 4.0 para el F. Por lo general, la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha en una fila de la tabla periódica, y disminuye al descender por una columna. Se puede utilizar la diferencia de electronegatividad de los átomos enlazados para determinar la polaridad de un enlace. Cuanto más grande sea la diferencia en la electronegatividad, más polar será el enlace.

Una **molécula polar** es aquella cuyos centros de carga positiva y negativa no coinciden. Así, una molécula polar tiene un lado positivo y uno negativo. Esta separación de carga produce un **dipolo**, cuya magnitud está dada por el **momento dipolar**, el cual se mide en debyes (D). Los momentos dipolares aumentan al incrementarse la magnitud de la carga separada y al aumentar la distancia de separación. Cualquier molécula diatómica en la que X y Y tienen diferentes electronegatividades es una molécula polar.

La mayoría de las interacciones de enlace se presentan entre los extremos de los enlaces covalentes y los iónicos. Aunque en general es cierto que el enlace entre un metal y un no metal es predominantemente iónico, son comunes las excepciones a esta regla cuando la diferencia en electronegatividad de los átomos es relativamente pequeña o cuando el estado de oxidación de un metal se hace grande.

SECCIONES 8.5 Y 8.6 Si se conoce cuáles átomos están conectados entre sí, entonces es posible representar estructuras de Lewis para las

moléculas y los iones mediante un sencillo procedimiento. Una vez hecho esto, se determina la **carga formal** de cada átomo en una estructura de Lewis, la cual es la carga que el átomo tendría si todos los átomos tuvieran la misma electronegatividad. En general, la estructura de Lewis dominante tendrá cargas formales pequeñas con cualquiera de las cargas formales negativas residiendo en los átomos más electronegativos.

En ocasiones, una sola estructura de Lewis dominante es inadecuada para representar una molécula en particular (o ion). En tales situaciones, la molécula se describe empleando dos o más **estructuras de resonancia** para la molécula. La molécula se visualiza como una combinación de estas estructuras de resonancia múltiples. Las estructuras de resonancia son importantes para describir los enlaces de las moléculas como el ozono, O_3, y la molécula orgánica benceno, C_6H_6.

SECCIÓN 8.7 La regla del octeto no se cumple en todos los casos. Hay excepciones cuando *a*) una molécula tiene un número impar de electrones, *b*) no es posible completar un octeto alrededor de un átomo sin forzar una distribución de electrones desfavorable, o *c*) un átomo grande está rodeado por un número más grande de átomos electronegativos pequeños, por lo que tiene más de un octeto de electrones a su alrededor. Las estructuras de Lewis con más de un octeto de electrones se observan en los átomos a partir del tercer periodo, y más allá, de la tabla periódica.

SECCIÓN 8.8 La fuerza de un enlace covalente se mide mediante su **entalpía de enlace**, que es el cambio de entalpía molar al romperse un enlace en particular. Las entalpías de enlace promedio se pueden determinar para una gran variedad de enlaces covalentes. Las fuerzas de los enlaces covalentes aumentan de acuerdo con el número de pares de electrones compartidos entre dos átomos. Se pueden emplear las entalpías de enlace para estimar el cambio de entalpía durante las reacciones químicas en las que los enlaces se rompen y se forman otros nuevos. La longitud de enlace promedio entre dos átomos disminuye al aumentar el número de enlaces entre los átomos, lo que es congruente con el hecho de que el enlace es más fuerte al aumentar el número de enlaces.

HABILIDADES CLAVE

- Escribir los símbolos de Lewis para átomos y iones. (Sección 8.1)
- Comprender la energía de red y organizar los compuestos en orden creciente de energía de red, de acuerdo con las cargas y los tamaños de los iones implicados. (Sección 8.2)
- Utilizar las configuraciones electrónicas de los átomos y la regla del octeto para escribir las estructuras de Lewis de las moléculas con la finalidad de determinar su distribución electrónica. (Sección 8.3)
- Utilizar las diferencias de electronegatividad para identificar enlaces covalentes no polares, covalentes polares y iónicos. (Sección 8.4)
- Calcular la separación de carga en moléculas diatómicas según las mediciones experimentales del momento dipolar y la longitud de enlace. (Sección 8.4)
- Calcular las cargas formales a partir de las estructuras de Lewis y utilizarlas para identificar la estructura de Lewis dominante para una molécula o un ion. (Sección 8.5)
- Reconocer las moléculas donde se necesitan estructuras de resonancia para describir los enlaces. (Sección 8.6)
- Reconocer las excepciones a la regla del octeto y representar las estructuras de Lewis exactas, aun cuando no se cumpla la regla del octeto. (Sección 8.7)
- Comprender la relación entre el tipo de enlace (sencillo, doble y triple), la fuerza de enlace (o entalpía) y la longitud de enlace. (Sección 8.8)
- Utilizar las entalpías de enlace con la finalidad de estimar los cambios de entalpía para las reacciones que implican reactivos y productos en fase gaseosa. (Sección 8.8)

ECUACIONES CLAVE

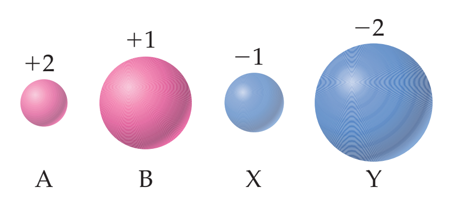
- $E_{el} = \dfrac{\kappa Q_1 Q_2}{d}$ [8.4] Energía potencial de dos cargas que interactúan
- $\mu = Qr$ [8.11] Momento dipolar de dos cargas de igual magnitud, pero de signo opuesto, separadas por una distancia r
- $\Delta H_{rxn} = \sum(\text{entalpías de enlace de enlaces que se rompen}) - \sum(\text{entalpías de enlace de enlaces que se forman})$ [8.12] Cambio de entalpía como una función de las entalpías de enlace para reacciones que implican a moléculas en fase gaseosa

EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

8.1 Para cada uno de estos símbolos de Lewis, indique el grupo de la tabla periódica al que pertenece el elemento X: [Sección 8.1]

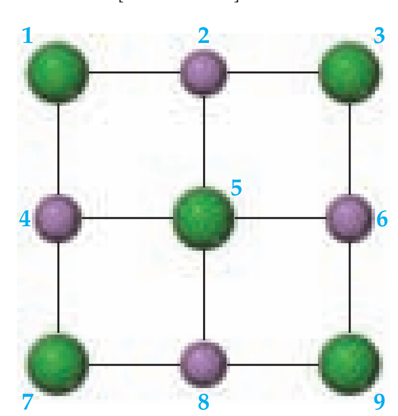
a) ·Ẋ·(con par) *b*) ·X· *c*) :Ẋ·



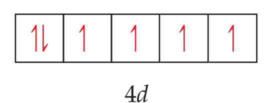
8.2 En la figura de la derecha hay cuatro iones, A, B, X y Y, con sus radios iónicos relativos. Los iones que se muestran en rojo tienen cargas positivas: una carga 2+ para A y una carga 1+

para B. Los iones que aparecen en azul tienen carga negativa: 1− para X y 2− para Y. ***a***) ¿Cuáles combinaciones de estos iones producen compuestos iónicos donde exista una razón 1:1 entre los cationes y los aniones? ***b***) Entre las combinaciones del inciso *a*), ¿cuál conduce al compuesto iónico con la mayor energía de red? ***c***) ¿Qué combinación de iones da lugar al compuesto iónico con la menor energía de red? [Sección 8.2]

8.3 A continuación se muestra (véase la figura 8.3) una parte de una "placa" bidimensional de NaCl(*s*) en la cual los iones están numerados. ***a***) De los siguientes tipos de interacciones (identificados por el color), ¿cuáles son atractivas y cuáles son repulsivas: "morado-morado", "morado-verde", "verde-verde"? Explique. ***b***) Considere las interacciones "verde-verde" entre los iones 1 y 3, los iones 1 y 5 y los iones 3 y 5. ¿Cuáles de esas tres darán por resultado la interacción de mayor magnitud? ¿Cuáles darán por resultado la interacción de menor magnitud? ***c***) Considere las interacciones "verde-verde" entre los iones 1 y 5 y las interacciones "verde-morado" entre los iones 1 y 2. ¿Cuál de ellas tendrán la mayor magnitud? ***d***) ¿Su respuesta del inciso *c*) ayuda a explicar por qué el NaCl es un sólido iónico estable? [Sección 8.2]



8.4 El diagrama de orbitales que sigue muestra los electrones de valencia para un ion 2+ de un elemento. ***a***) ¿Cuál es el elemento? ***b***) ¿Cuál es la configuración electrónica de un átomo de este elemento? [Sección 8.2]



4*d*

8.5 En la siguiente estructura de Lewis se muestran A, D, E, Q, X y Z, que representan elementos de las primeras dos filas de la tabla periódica (H—Ne). Identifique los seis elementos de manera que las cargas formales de todos los átomos sean iguales a cero. [Sección 8.3]

:E: X
‖ |
:Ä—D—Q—Z

8.6 Las estructuras de Lewis incompletas para la molécula de ácido nitroso HNO_2, y el ion de nitrito, NO_2^-, se muestran a continuación. ***a***) Complete cada estructura de Lewis añadiendo los pares de electrones necesarios. ***b***) ¿La carga formal sobre N es igual o diferente en estas dos especies? ***c***) ¿Se espera que HNO_2 o NO_2^- exhiban resonancia? ***d***) ¿Se espera que el enlace N═O en el HNO_2 sea más largo, más corto o de la misma longitud que los enlaces N—O en el NO_2^-? Explique. [Secciones 8.5 y 8.6]

H—O—N═O   O—N═O

8.7 La siguiente estructura parcial de Lewis es para una molécula de un hidrocarburo. En la estructura completa de Lewis, cada átomo de carbono cumple la regla del octeto y no existen pares de electrones sin compartir en la molécula. Los enlaces carbono–carbono están marcados como 1, 2 y 3. ***a***) Determine dónde se encuentran los átomos de hidrógeno en la molécula. ***b***) Clasifique los enlaces carbono–carbono en orden de longitud de enlace creciente. ***c***) Clasifique los enlaces carbono–carbono en orden de entalpía de enlace creciente. [Secciones 8.3 y 8.8]

C $\overset{1}{═}$ C $\overset{2}{—}$ C $\overset{3}{≡}$ C

8.8 Considere la estructura de Lewis para el oxianión poliatómico que se muestra a continuación, donde X es un elemento del tercer periodo (Na—Ar). Al cambiar la carga general, *n*, de 1− a 2− y a 3− resultan tres iones poliatómicos diferentes. Para cada uno de estos iones, ***a***) identifique el átomo central, X; ***b***) determine la carga formal del átomo central, X; ***c***) dibuje una estructura de Lewis que haga que la carga formal en el átomo central sea igual a cero. [Secciones 8.5, 8.6 y 8.7]

[:Ö:
|
:Ö—X—Ö:
|
:Ö:] $^{n-}$

SÍMBOLOS DE LEWIS (sección 8.1)

8.9 ***a***) ¿Cuáles son los electrones de valencia? ***b***) ¿Cuántos electrones de valencia tiene un átomo de nitrógeno? ***c***) Un átomo tiene la siguiente configuración electrónica: $1s^22s^22p^63s^23p^2$. ¿Cuántos electrones de valencia tiene el átomo?

8.10 ***a***) ¿Qué es la regla del octeto? ***b***) ¿Cuántos electrones debe ganar un átomo de azufre para lograr un octeto en su capa de valencia? ***c***) Si un átomo tiene la configuración electrónica $1s^22s^22p^3$, ¿cuántos electrones debe ganar para lograr un octeto?

8.11 Escriba la configuración electrónica del silicio. Identifique los electrones de valencia en esta configuración y los electrones que no son de valencia. Desde el punto de vista de la reactividad química, ¿cuál es la diferencia importante entre ellos?

8.12 ***a***) Escriba la configuración electrónica del elemento titanio, Ti. ¿Cuántos electrones de valencia posee este átomo? ***b***) El hafnio, Hf, se encuentra también en el grupo 4B. Escriba la configuración electrónica del Hf. ***c***) Tanto el Ti como el Hf se comportan como si tuvieran el mismo número de electrones de valencia. ¿Cuáles subcapas de la configuración electrónica del Hf se comportan como orbitales de valencia? ¿Cuáles se comportan como orbitales internos?

8.13 Escriba el símbolo de Lewis para los átomos de cada uno de los siguientes elementos: ***a***) Al, ***b***) Br, ***c***) Ar, ***d***) Sr.

8.14 ¿Cuál es el símbolo de Lewis para cada uno de los siguientes átomos o iones: ***a***) K, ***b***) As, ***c***) Sn^{2+}, ***d***) N^{3-}?

ENLACES IÓNICOS (sección 8.2)

8.15 Por medio de los símbolos de Lewis, represente la reacción entre los átomos de magnesio y de oxígeno para formar la sustancia iónica MgO.

8.16 Utilice los símbolos de Lewis para representar la reacción que ocurre entre los átomos de Ca y de F.

8.17 Prediga la fórmula química del compuesto iónico formado entre los siguientes pares de elementos: ***a***) Al y F, ***b***) K y S, ***c***) Y y O, ***d***) Mg y N.

8.18 ¿Qué compuesto iónico espera que se forme al combinar los siguientes pares de elementos: ***a***) bario y flúor, ***b***) cesio y cloro, ***c***) litio y nitrógeno, ***d***) aluminio y oxígeno?

8.19 Escriba la configuración electrónica para cada uno de los siguientes iones y determine cuáles tienen configuraciones de gas noble: ***a***) Sr^{2+}, ***b***) Ti^{2+}, ***c***) Se^{2-}, ***d***) Ni^{2+}, ***e***) Br^{-}, ***f***) Mn^{3+}.

8.20 Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes iones y determine cuáles tienen configuraciones de gas noble: ***a***) Cd^{2+}, ***b***) P^{3-}, ***c***) Zr^{4+}, ***d***) Ru^{3+}, ***e***) As^{3-}, ***f***) Ag^{+}.

8.21 ***a***) Defina el término *energía de red*. ***b***) ¿Qué factores rigen la magnitud de la energía de red de un compuesto iónico?

8.22 El NaCl y el KF tienen la misma estructura cristalina. La única diferencia entre los dos es la distancia que separa a los cationes de los aniones. ***a***) Las energías de red del NaCl y del KF están dadas en la tabla 8.2. De acuerdo con las energías de red, ¿cuál distancia esperaría que fuera mayor, la del Na—Cl o la del K—F? ***b***) Utilice los radios iónicos dados en la figura 7.7 para estimar las distancias Na—Cl y K—F. ¿Concuerda esta estimación con la predicción que hizo mediante las energías de red?

8.23 Las sustancias iónicas KF, CaO y ScN son isoelectrónicas (tienen el mismo número de electrones). En la tabla 8.2 consulte las energías de red para estas sustancias y explique las tendencias que observa.

8.24 ***a***) ¿La energía de red de un sólido iónico aumenta o disminuye cuando **i.** aumentan las cargas de los iones, **ii.** crecen los tamaños de los iones? ***b***) Ordene de forma creciente las siguientes sustancias, no listadas en la tabla 8.2, de acuerdo con sus energías de red esperadas: MgS, KI, GaN, LiBr.

8.25 Las energías de red del KBr y del CsCl son casi iguales (tabla 8.2). ¿Qué concluye a partir de esta observación?

8.26 Explique las siguientes tendencias en la energía de red: ***a***) NaCl > RbBr > CsBr; ***b***) BaO > KF; ***c***) SrO > $SrCl_2$.

8.27 Se necesita energía para eliminar dos electrones del Ca para formar Ca^{2+} y se requiere agregar dos electrones al O para formar O^{2-}. Entonces, ¿por qué el CaO es estable en relación con los elementos libres?

8.28 Describa las etapas individuales empleadas para construir un ciclo de Born-Haber para la formación del BaI_2 a partir de los elementos. ¿Cuáles de esos pasos se esperaría que fueran exotérmicos?

8.29 Utilice los datos del apéndice C y las figuras 7.9 y 7.11 para calcular la energía de red del RbCl. ¿Este valor es mayor o menor que la energía de red del NaCl? Explique.

8.30 ***a***) De acuerdo con las energías de red del $MgCl_2$ y el $SrCl_2$ dadas en la tabla 8.2, ¿cuál es el intervalo de valores que esperaría para la energía de red del $CaCl_2$? ***b***) Mediante los datos del apéndice C, las figuras 7.9 y 7.11 y el valor de la segunda energía de ionización para el Ca, 1145 kJ/mol, calcule la energía de red del $CaCl_2$.

ENLACES COVALENTES, ELECTRONEGATIVIDAD Y POLARIDAD DE ENLACE (secciones 8.3 y 8.4)

8.31 ***a***) ¿Qué significa el término *enlace covalente*? ***b***) Escriba tres ejemplos de enlace covalente. ***c***) Una sustancia XY, formada por dos elementos diferentes, hierve a −33 °C. ¿Qué tan probable es que XY sea una sustancia covalente o una iónica? Explique.

8.32 ¿Cuál de estos elementos es poco probable que forme enlaces covalentes: S, H, K, Ar, Si? Explique las opciones.

8.33 Mediante el uso de los símbolos y las estructuras de Lewis, represente la formación del $SiCl_4$ a partir de los átomos de Si y de Cl.

8.34 Utilice los símbolos y diagramas de Lewis para representar la formación del PF_3 a partir de los átomos de P y F.

8.35 ***a***) Construya una estructura de Lewis para el O_2, en la cual cada átomo complete un octeto de electrones. ***b***) Explique por qué es necesario formar un enlace doble en la estructura de Lewis. ***c***) El enlace en el O_2 es más corto que el enlace O—O en los compuestos que contienen un enlace sencillo O—O. Explique esta observación.

8.36 ***a***) Construya una estructura de Lewis para el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, en la que cada átomo logra un octeto de electrones. ***b***) ¿Espera que el enlace O—O en el H_2O_2 sea más largo o más corto que el enlace O—O en el O_2?

8.37 ***a***) ¿Cuál es el significado del término *electronegatividad*? ***b***) En la escala de Pauling, ¿cuál es el intervalo de valores de electronegatividad para los elementos? ***c***) ¿Cuál elemento tiene la mayor electronegatividad? ***d***) ¿Cuál elemento tiene la menor electronegatividad?

8.38 ***a***) ¿Cuál es la tendencia en la electronegatividad cuando nos movemos de izquierda a derecha en una fila de la tabla periódica? ***b***) ¿Cómo varían, en general, los valores de la electronegatividad cuando descendemos una columna en la tabla periódica? ***c***) ¿Cómo se relacionan las tendencias periódicas de la electronegatividad con las tendencias de la energía de ionización y de la afinidad electrónica?

8.39 Utilizando solo la tabla periódica como guía, seleccione el átomo más electronegativo en cada uno de los siguientes conjuntos: ***a***) Na, Mg, K, Ca; ***b***) P, S, As, Se; ***c***) Be, B, C, Si; ***d***) Zn, Ge, Ga, As.

8.40 Consultando solo la tabla periódica, seleccione ***a***) el elemento más electronegativo del grupo 6A; ***b***) el elemento menos electronegativo en el grupo Al, Si, P; ***c***) el elemento más electronegativo en el grupo Ga, P, Cl, Na; ***d***) el elemento en el grupo K, C, Zn, F, que tiene más probabilidad de formar un compuesto iónico con el Ba.

8.41 ¿Cuál de los siguientes enlaces es polar: ***a***) B—F, ***b***) Cl—Cl, ***c***) Se—O, ***d***) H—I? ¿Cuál es el átomo más electronegativo en cada enlace polar?

8.42 Clasifique los enlaces de cada uno de los siguientes conjuntos en orden de polaridad creciente: ***a***) C—F, O—F, Be—F; ***b***) O—Cl, S—Br, C—P; ***c***) C—S, B—F, N—O.

8.43 ***a***) De los datos en la tabla 8.3, calcule las cargas efectivas en los átomos de H y Br de la molécula HBr en unidades de la carga electrónica, *e*. ***b***) Compare sus respuestas del inciso *a*) con las

dadas en el ejemplo resuelto 8.5 para la molécula de HCl. ¿Podría explicar por qué son diferentes los valores?

8.44 La molécula de monobromuro de yodo, IBr, tiene una longitud de enlace de 2.49 Å y un momento dipolar de 1.21 D. ***a***) ¿Cuál átomo de la molécula se espera que tenga una carga negativa? Explique. ***b***) Calcule las cargas efectivas de los átomos de I y Br en el IBr, en unidades de carga electrónica, *e*.

8.45 En los siguientes pares de compuestos binarios, determine cuál de ellos es una sustancia molecular y cuál es una sustancia iónica. Utilice la convención de nomenclatura adecuada (para sustancias iónicas o moleculares) para asignar nombre a cada compuesto: ***a***) SiF_4 y LaF_3, ***b***) $FeCl_2$ y $ReCl_6$, ***c***) $PbCl_4$ y RbCl.

8.46 En los siguientes pares de compuestos binarios, determine cuál es una sustancia molecular y cuál es una sustancia iónica. Utilice la convención de nomenclatura adecuada (para sustancias iónicas o moleculares) para asignar nombre a cada compuesto: ***a***) $TiCl_4$ y CaF_2, ***b***) ClF_3 y VF_3, ***c***) $SbCl_5$ y AlF_3.

ESTRUCTURAS DE LEWIS; ESTRUCTURAS DE RESONANCIA (secciones 8.5 y 8.6)

8.47 Represente las estructuras de Lewis para las siguientes sustancias: ***a***) SiH_4, ***b***) CO, ***c***) SF_2, ***d***) H_2SO_4 (H está enlazado a O), ***e***) ClO_2^-, ***f***) NH_2OH.

8.48 Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes sustancias: ***a***) H_2CO (ambos átomos de H están enlazados al C), ***b***) H_2O_2, ***c***) C_2F_6 (contiene un enlace C—C), ***d***) AsO_3^{3-}, ***e***) H_2SO_3 (H está enlazado a O), ***f***) C_2H_2.

8.49 ***a***) Cuando hablamos acerca de los átomos en una estructura de Lewis, ¿qué significa el término *carga formal*? ***b***) ¿La carga formal de un átomo representa su carga real? Explique. ***c***) ¿Cómo difiere la carga formal de un átomo en una estructura de Lewis del número de oxidación del átomo?

8.50 ***a***) Escriba una estructura de Lewis para la molécula de trifluoruro de fósforo, PF_3. ¿Se cumple la regla del octeto para todos los átomos de su estructura? ***b***) Determine los números de oxidación para los átomos P y F. ***c***) Determine las cargas formales para los átomos P y F. ***d***) ¿El número de oxidación para el átomo P es igual a su carga formal? Explique.

8.51 Escriba las estructuras de Lewis que cumplen la regla del octeto para cada una de las siguientes sustancias y asigne los números de oxidación y las cargas formales a cada átomo: ***a***) OCS, ***b***) $SOCl_2$ (S está ligado a los dos átomos del Cl y al de O), ***c***) BrO_3^-, ***d***) $HClO_2$ (H está ligado a O).

8.52 Para cada una de las siguientes moléculas o iones de azufre y de oxígeno, escriba una estructura de Lewis sencilla que cumpla la regla del octeto y calcule los números de oxidación y las cargas formales de todos los átomos: ***a***) SO_2, ***b***) SO_3, ***c***) SO_3^{2-}, ***d***) Clasifique estas moléculas/iones en orden de distancia de enlace creciente.

8.53 ***a***) Escriba una o más estructuras de Lewis adecuadas para el ion nitrito, NO_2^-. ***b***) ¿Con cuál alótropo del oxígeno es isoelectrónico? ***c***) ¿Qué se predice a partir de las longitudes de los enlaces NO_2^- con respecto a los enlaces sencillos N—O y a los enlaces dobles?

8.54 Considere el ion formiato, HCO_2^-, que es el anión formado cuando el ácido fórmico pierde un ion H^+. El H y los dos átomos de O están enlazados al átomo central de C. ***a***) Escriba una o más estructuras de Lewis adecuadas para este ion. ***b***) ¿Son necesarias las estructuras de resonancia para describir la estructura? ***c***) ¿Qué se predice para las longitudes de enlace del C—O en el ion formiato en relación con las del CO_2?

8.55 Prediga el orden de las longitudes de enlace C—O en CO, CO_2 y CO_3^{2-}.

8.56 A partir de las estructuras de Lewis, prediga el orden de las longitudes de enlace N—O en NO^+, NO_2^- y NO_3^-.

8.57 ***a***) Utilice el concepto de resonancia para explicar por qué los seis enlaces C—C del benceno tienen la misma longitud. ***b***) ¿Son más cortas las longitudes de enlace C—C en el benceno que las longitudes de enlaces sencillos C—C? ¿Son más cortas que las longitudes de enlaces dobles C═C?

8.58 Las bolas de naftalina están hechas de naftaleno, $C_{10}H_8$, una molécula que consiste en dos anillos con seis miembros de carbono fusionados a lo largo de una arista, como se muestra en esta estructura de Lewis incompleta:

```
          H       H
          |       |
   H      C       C      H
    \   /   \   /   \   /
      C       C       C
      |       |       |
      C       C       C
    /   \   /   \   /   \
   H      C       C      H
          |       |
          H       H
```

a) Escriba dos estructuras de Lewis completas para el naftaleno. ***b***) Las longitudes de enlace C—C observadas en la molécula son intermedias entre los enlaces sencillos C—C y dobles C═C. Explique. ***c***) Represente la resonancia del naftaleno de forma análoga a la que se utiliza para representarla en el benceno.

EXCEPCIONES A LA REGLA DEL OCTETO (sección 8.7)

8.59 ***a***) Enuncie la regla del octeto. ***b***) ¿La regla del octeto se aplica tanto para los compuestos iónicos como para los covalentes? Explique su respuesta mediante ejemplos adecuados.

8.60 Considere los no metales. ¿Cuál es la relación entre el número de grupo de un elemento (por ejemplo, el carbono pertenece al grupo 4A; véase la tabla periódica en la segunda de forros del libro) y el número de los enlaces covalentes sencillos que requiere el elemento para formar y cumplir con la regla del octeto?

8.61 Los óxidos de cloro, en los cuales un átomo de cloro está enlazado a uno o más átomos de oxígeno, son importantes moléculas en la química de la atmósfera. ¿Los óxidos de cloro obedecen la regla del octeto? ¿Por qué?

8.62 Por lo general, los elementos de la tercera fila y posteriores de la tabla periódica no cumplen la regla del octeto. ¿Cuáles son los factores que se citan normalmente para explicar este hecho?

8.63 Dibuje las estructuras de Lewis para cada uno de los siguientes iones o moléculas. Identifique aquellas que no cumplen la regla del octeto y explique por qué no lo hacen: ***a***) SO_3^{2-}, ***b***) AlH_3, ***c***) N_3^-, ***d***) CH_2Cl_2, ***e***) SbF_5.

8.64 Dibuje las estructuras de Lewis para cada uno de los siguientes iones o moléculas. ¿Cuáles no cumplen la regla del octeto? ***a***) NO, ***b***) BF_3, ***c***) ICl_2^-, ***d***) $OPBr_3$ (P es el átomo central), ***e***) XeF_4.

8.65 En la fase de vapor, el $BeCl_2$ existe como una molécula discreta. ***a***) Dibuje la estructura de Lewis para esta molécula, solo

con enlaces sencillos. ¿Esta estructura de Lewis cumple la regla del octeto? ***b***) ¿Qué otras estructuras de resonancia son posibles para cumplir la regla del octeto? ***c***) Con base en las cargas formales, ¿qué estructura de Lewis se espera que sea dominante para el $BeCl_2$?

8.66 ***a***) Describa la molécula de trióxido de xenón, XeO_3, mediante cuatro posibles estructuras de Lewis, una con cero, uno, dos o tres enlaces dobles Xe—O. ***b***) ¿Alguna de estas estructuras de resonancia cumple la regla del octeto para cada átomo en la molécula? ***c***) ¿Alguna de las cuatro estructuras de Lewis tiene estructuras de resonancia múltiples? Si es así, ¿cuántas estructuras de resonancia encuentra usted? ***d***) ¿Cuál de las estructuras de Lewis en *a*) conduce a las cargas formales más favorables para la molécula?

8.67 Considere el siguiente enunciado: "Para algunos iones y moléculas, una estructura de Lewis que satisface la regla del octeto no conduce a las menores cargas formales, y una estructura de Lewis que lleva a las más pequeñas cargas formales no satisface la regla del octeto". Ilustre este enunciado empleando el ion sulfito de hidrógeno, HSO_3^-, como ejemplo (el átomo del H está enlazado a uno de los átomos del O).

8.68 Algunos químicos opinan que el cumplimiento de la regla del octeto debería ser el principal criterio para elegir la estructura de Lewis dominante de una molécula o de un ion. Otros químicos creen que lograr las mejores cargas formales debería ser el principal criterio. Considere el ion fosfato dihidrógeno, $H_2PO_4^-$, en el cual los átomos de H están ligados a los átomos del O. ***a***) ¿Cuál sería la estructura de Lewis dominante predicha si el criterio principal es el cumplimiento de la regla del octeto? ***b***) ¿Cuál sería si las mejores cargas formales constituyen el criterio principal? ***c***) ¿Podrá dibujarse otra estructura de Lewis que no cumpla con los dos criterios mencionados?

ENTALPÍAS DE ENLACE (sección 8.8)

8.69 Con base en la tabla 8.4, estime ΔH para cada una de las siguientes reacciones en fase gaseosa:

a)
```
H       H
 \     /
  C=C        +  H—O—O—H  ⟶
 /     \
H       H

               H   H
               |   |
         H—O—C—C—O—H
               |   |
               H   H
```

b)
```
H       H
 \     /
  C=C        +  H—C≡N  ⟶
 /     \
H       H

         H   H
         |   |
       H—C—C—C≡N
         |   |
         H   H
```

c)
```
2 Cl—N—Cl  ⟶  N≡N + 3 Cl—Cl
     |
     Cl
```

8.70 Con base en la tabla 8.4, estime ΔH para las siguientes reacciones en fase gaseosa:

a)
```
     Br                       Br
     |                        |
  Br—C—H + Cl—Cl  ⟶       Br—C—Cl + H—Cl
     |                        |
     Br                       Br
```

b)
```
       H   H
       |   |
   H—S—C—C—S—H + 2 H—Br  ⟶
       |   |
       H   H

          H   H
          |   |
       Br—C—C—Br + 2 H—S—H
          |   |
          H   H
```

c)
```
   H   H                      H
   |   |                      |
 H—N—N—H + Cl—Cl  ⟶    2 H—N—Cl
```

8.71 Con base en la tabla 8.4, estime ΔH para cada una de las siguientes reacciones:

a) $2\ CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CH_3OH(g)$

b) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\ HBr(g)$

c) $2\ H_2O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g) + O_2(g)$

8.72 Utilice la tabla 8.4 para estimar el cambio de entalpía en cada una de las siguientes reacciones:

a) $H_2C{=}O(g) + HCl(g) \longrightarrow H_3C{-}O{-}Cl(g)$

b) $H_2O_2(g) + 2\ CO(g) \longrightarrow H_2(g) + 2\ CO_2(g)$

c) $3\ H_2C{=}CH_2(g) \longrightarrow C_6H_{12}(g)$ (los seis átomos de carbono forman un anillo de seis miembros con dos átomos de H en cada átomo de C)

8.73 El amoniaco se produce de manera directa a partir del nitrógeno y del hidrógeno mediante el proceso Haber. La reacción química es:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$$

a) Utilice la tabla 8.4 para estimar el cambio de entalpía para la reacción. ¿Es exotérmica o endotérmica? ***b***) Compare el cambio de entalpía calculado en *a*) con el cambio de entalpía real obtenido mediante los valores de ΔH_f°.

8.74 ***a***) Utilice las entalpías de enlace para estimar el cambio de entalpía para la reacción del hidrógeno con etileno:

$$H_2(g) + C_2H_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

b) Calcule el cambio de entalpía estándar para esta reacción mediante los calores de formación. ¿Por qué este valor difiere del calculado en *a*)?

8.75 Dadas las siguientes energías de disociación de enlace, calcule la entalpía de enlace promedio para el enlace Ti—Cl.

	Δ*H*(kJ/mol)
$TiCl_4(g) \longrightarrow TiCl_3(g) + Cl(g)$	335
$TiCl_3(g) \longrightarrow TiCl_2(g) + Cl(g)$	423
$TiCl_2(g) \longrightarrow TiCl(g) + Cl(g)$	444
$TiCl(g) \longrightarrow Ti(g) + Cl(g)$	519

[8.76] ***a***) Mediante el uso de entalpías de enlace promedio, prediga cuál de las siguientes reacciones será la más exotérmica:

i. $C(g) + 2\ F_2(g) \longrightarrow CF_4(g)$

ii. $CO(g) + 3\ F_2 \longrightarrow CF_4(g) + OF_2(g)$

iii. $CO_2(g) + 4\ F_2 \longrightarrow CF_4(g) + 2\ OF_2(g)$

b) Explique la tendencia, si existe, entre qué tan exotérmica es una reacción y qué tan fuertemente unido está el átomo de carbono con el átomo de oxígeno.

EJERCICIOS ADICIONALES

8.77 ¿Cuántos elementos de la tabla periódica se representan con un símbolo de Lewis mediante un solo punto? ¿Están todos estos elementos en el mismo grupo? Explique.

[8.78] A partir de la ecuación 8.4 y de los radios iónicos que aparecen en la figura 7.7, calcule la energía potencial de los siguientes pares de iones. Suponga que los iones están separados por una distancia igual a la suma de sus radios iónicos: ***a***) Na^+, Br^-; ***b***) Rb^+, Br^-; ***c***) Sr^{2+}, S^{2-}.

8.79 ***a***) Explique la siguiente tendencia de la energía de red: BeH_2, 3205 kJ/mol; MgH_2, 2791 kJ/mol; CaH_2, 2410 kJ/mol; SrH_2, 2250 kJ/mol; BaH_2, 2121 kJ/mol. ***b***) La energía de red para el ZnH_2 es 2870 kJ/mol. De acuerdo con los datos del inciso *a*), ¿qué radio de un elemento del grupo 2A se espera que sea más cercano al radio del ion Zn^{2+}?

8.80 A partir de los datos de la tabla 8.2, estime (con un error de 30 kJ/mol) la energía de red para ***a***) LiBr, ***b***) CsBr, ***c***) $CaCl_2$.

8.81 Una sustancia iónica de fórmula MX tiene una energía de red de 6×10^3 kJ/mol. ¿La carga en el ion M será 1+, 2+ o 3+? Explique su razonamiento.

[8.82] A partir de los radios atómicos de la figura 7.7, calcule la energía potencial de los pares de iones Ca^{2+} y O^{2-} que apenas se están tocando (la magnitud de la carga electrónica se da en el interior de la contraportada). Calcule la energía de un mol de dichos pares. ¿Cómo se compara este valor con la energía de red del CaO (tabla 8.2)? Explique la diferencia.

8.83 Construya un ciclo de Born-Haber para la formación del hipotético compuesto $NaCl_2$, donde el ion sodio tiene una carga 2+ (la segunda energía de ionización del sodio se encuentra en la tabla 7.2). ***a***) ¿Qué tan grande sería la energía de red necesaria para que la formación del $NaCl_2$ sea exotérmica? ***b***) Si burdamente se estimara que la energía de red del $NaCl_2$ es igual a la del $MgCl_2$ (2326 kJ de la tabla 8.2), ¿qué valor se obtendría para la entalpía estándar de formación, ΔH_f°, del $NaCl_2$?

8.84 ***a***) ¿En qué difiere una molécula polar de una no polar? ***b***) Los átomos X y Y tienen electronegatividades diferentes. ¿Es necesario que la molécula diatómica X—Y sea polar? Explique. ***c***) ¿Qué factores afectan el tamaño del momento dipolar de una molécula diatómica?

8.85 Para el siguiente conjunto de elementos no metálicos, O, P, Te, I, B, ***a***) ¿cuáles dos elementos formarían el enlace sencillo más polar? ***b***) ¿Cuáles dos elementos formarían el enlace sencillo más largo? ***c***) ¿Cuáles dos elementos formarían con más probabilidad un compuesto cuya fórmula sea XY_2? ***d***) ¿Cuáles combinaciones de elementos formarían con más probabilidad un compuesto cuya fórmula empírica sea X_2Y_3? En cada caso explique su respuesta.

8.86 La sustancia monóxido de cloro, ClO(*g*), es importante en procesos atmosféricos que producen un deterioro de la capa de ozono. La molécula de ClO tiene un momento dipolar de 1.24 D y la longitud del enlace Cl—O es 1.60 Å. ***a***) Determine la magnitud de las cargas en los átomos de Cl y de O en unidades de la carga electrónica, *e*. ***b***) Con base en las electronegatividades de los elementos, ¿qué átomo esperaría tenga una carga negativa en la molécula de ClO? ***c***) Empleando como guía las cargas formales, proponga la estructura de Lewis dominante para la molécula. ¿Las cargas formales son consistentes con las respuestas de los incisos *a*) y *b*)? ¿Se pueden conciliar las diferencias detectadas?

[8.87] Utilizando las electronegatividades del Br y Cl, estime las cargas parciales de los átomos en la molécula Br—Cl. Por medio de estas cargas parciales y los radios atómicos dados en la figura 7.7, estime el momento dipolar de la molécula. El momento dipolar medido es igual a 0.57 D.

8.88 Un gran reto en la implementación de la "economía del hidrógeno" es encontrar una manera segura, ligera y compacta de almacenar el hidrógeno para usarlo como combustible. Los hidruros de metales ligeros son atractivos para el almacenamiento de hidrógeno debido a que pueden almacenar un gran porcentaje de hidrógeno en un volumen pequeño. Por ejemplo, el $NaAlH_4$, puede liberar 5.6% de su masa como H_2 mediante la descomposición a NaH(*s*), Al(*s*) y H_2(*g*). El $NaAlH_4$ posee tanto enlaces covalentes, los cuales mantienen juntos a los aniones poliatómicos, como enlaces iónicos. ***a***) Escriba una ecuación balanceada para la descomposición del $NaAlH_4$. ***b***) ¿Qué elemento en el $NaAlH_4$ es el más electronegativo? ¿Cuál es el menos electronegativo? ***c***) De acuerdo con las diferencias de electronegatividad, ¿cuál cree que sea la identidad del anión poliatómico? Dibuje la estructura de Lewis para este ion.

8.89 Aunque el I_3^- es conocido, el F_3^- no lo es. Mediante las estructuras de Lewis explique por qué no se forma el F_3^-.

8.90 Calcule la carga formal del átomo que se indica en cada una de las siguientes moléculas o iones: ***a***) el átomo central de oxígeno en O_3, ***b***) el fósforo en PF_6^-, ***c***) el nitrógeno en NO_2, ***d***) el yodo en ICl_3, ***e***) el cloro en $HClO_4$ (el hidrógeno está ligado al O).

8.91 ***a***) Determine la carga formal del átomo de cloro para el ion de hipoclorito, ClO^-, y el ion de perclorato, ClO_4^-, mediante el uso de estructuras de resonancia donde el átomo de Cl tiene un octeto. ***b***) ¿Cuáles son los números de oxidación del cloro en ClO^- y en ClO_4^-? ***c***) ¿Es poco común que la carga formal y el estado de oxidación sean diferentes? Explique. ***d***) El perclorato es un agente oxidante mucho más fuerte que el hipoclorito. ¿Habrá alguna relación entre el poder oxidante del oxianión y el estado de oxidación o la carga formal del cloro?

8.92 Es posible dibujar las siguientes tres estructuras de Lewis para el N_2O:

$$:N\equiv N-\ddot{\underset{..}{O}}: \longleftrightarrow :\ddot{\underset{..}{N}}-N\equiv O: \longleftrightarrow :\ddot{N}=N=\ddot{O}:$$

a) Mediante las cargas formales, ¿cuál de estas tres formas de resonancia podría ser la más importante? ***b***) La longitud de enlace N—N en el N_2O es igual a 1.12 Å, un poco más largo que un enlace típico N≡N y la longitud de enlace N—O es 1.19 Å, un poco más corto que un enlace típico N═O. (Véase la tabla 8.5). Racionalice estas observaciones en términos de las estructuras de resonancia mostradas previamente y de su conclusión en el inciso *a*).

[8.93] ***a***) La triazina, $C_3H_3N_3$, es como el benceno, excepto que en la triazina todo grupo diferente al C—H es reemplazado por un átomo de nitrógeno. Dibuje la(s) estructura(s) de Lewis para la molécula de triazina. ***b***) Estime las distancias de enlace carbono-nitrógeno en el anillo.

[8.94] El orto-diclorobenceno, $C_6H_4Cl_2$, se obtiene cuando dos de los átomos de hidrógeno adyacentes en el benceno se reemplazan con átomos de Cl. Aquí se muestra un esqueleto de la molécula. ***a***) Complete una estructura de Lewis para la molécula, empleando enlaces y pares de electrones conforme se necesiten. ***b***) ¿Existen estructuras de resonancia para la molécula? Si es así, dibújelas. ***c***) ¿Las estructuras de resonancia en *a*) y *b*) son equivalentes entre sí como lo son en el benceno? Si no, entonces explique qué las hace diferentes.

```
      H       H
       \     /
        C—C
       /   \
   H—C       C—H
       \   /
        C—C
       /     \
      Cl      Cl
```

8.95 Considere la molécula hipotética B—A═B. ¿Cómo podría utilizarse una estructura de la molécula, determinada experimentalmente, para determinar si en ella es importante la resonancia?

8.96 Una reacción primordial para la conversión de gas natural a otros hidrocarburos importantes es la conversión de metano a etano.

$$2\,CH_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$$

En la práctica, esta reacción se lleva a cabo en presencia de oxígeno, el cual convierte el hidrógeno producido en agua.

$$2\,CH_4(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2O(g)$$

Utilice la tabla 8.4 para estimar ΔH para estas dos reacciones. ¿Por qué la conversión de metano a etano es más favorable si se utiliza oxígeno?

8.97 Dos compuestos son isómeros si tienen la misma fórmula química pero diferente arreglo de átomos. Utilice la tabla 8.4 para estimar el ΔH de cada una de las siguientes reacciones de isomerización en fase gaseosa, e indique cuál isómero tiene la menor entalpía.

***a*)** Etanol ⟶ Éter dimetílico

***b*)** Óxido de etileno ⟶ Acetaldehído

***c*)** Ciclopenteno ⟶ Pentadieno

***d*)** H—C(H)(H)—N≡C ⟶ H—C(H)(H)—C≡N

Isocianuro de metilo ⟶ Acetonitrilo

[8.98] En relación con el recuadro "La química en acción" acerca de los explosivos, ***a*)** utilice las entalpías de enlace para estimar el cambio de entalpía para la explosión de 1.00 g de nitroglicerina. ***b*)** Escriba una ecuación balanceada para la descomposición del TNT. Suponga que, en la explosión, el TNT se descompone en $N_2(g)$, $CO_2(g)$, $H_2O(g)$ y $C(s)$.

[8.99] El explosivo "plástico" C-4, utilizado con frecuencia en películas de acción, contiene la molécula *ciclotrimetilentrinitramina*, también conocida como RDX (por Royal Demolition eXplosive):

Ciclotrimetilentrinitramina (RDX)

***a*)** Complete la estructura de Lewis de la molécula agregando un par de electrones no compartidos donde sea necesario. ***b*)** La estructura de Lewis que dibujó en el inciso *a*) ¿tiene alguna estructura de resonancia? Si es así, ¿cuántas tiene? ***c*)** La molécula provoca una explosión por la descomposición en $CO(g)$, $N_2(g)$ y $H_2O(g)$. Escriba una ecuación balanceada para la reacción de descomposición. ***d*)** En relación con la tabla 8.4, ¿cuál es el tipo de enlace más débil en la molécula? ***e*)** Utilice las entalpías de enlace promedio para estimar el cambio de entalpía al descomponerse 5.0 g de RDX.

8.100 Las longitudes de enlace de los enlaces sencillos, dobles y triples, carbono-carbono, carbono-nitrógeno, carbono-oxígeno y nitrógeno-nitrógeno se presentan en la tabla 8.5. Grafique la entalpía de enlace (tabla 8.4) contra la longitud de enlace de estos enlaces (como en la figura 8.17). ¿Qué concluye con respecto a la relación entre la longitud de enlace y la entalpía de enlace? ¿Qué concluye con respecto a las fuerzas relativas de los enlaces C—C, C—N, C—O y N—N?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

8.101 El ion Ti^{2+} es isoelectrónico con el átomo de Ca. ***a*)** ¿Existen diferencias en la configuraciones electrónicas del Ti^{2+} y del Ca? ***b*)** En relación con la figura 6.24, comente los cambios en el orden de las subcapas 4*s* y 3*d* en el Ca y el Ti^{2+}. ***c*)** ¿Tendrán el Ca y el Ti^{2+} el mismo número de electrones no apareados? Explique.

[8.102] ***a*)** Escriba las ecuaciones químicas utilizadas para calcular la energía de red del $SrCl_2(s)$ mediante el ciclo de Born-Haber. ***b*)** La segunda energía de ionización del $Sr(g)$ es 1064 kJ/mol. Utilice este hecho junto con los datos del apéndice C, las figuras 7.9 y 7.11 y la tabla 8.2 para calcular el ΔH_f° del $SrCl_2(s)$.

[8.103] La afinidad electrónica del oxígeno es −141 kJ/mol, que corresponde a la reacción

$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g)$$

La energía de red del $K_2O(s)$ es de 2238 kJ/mol. Utilice estos datos junto con los datos del apéndice C y la figura 7.9 para calcular la "segunda afinidad electrónica" del oxígeno, correspondiente a la reacción

$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$$

8.104 A usted y a un compañero se les pide que lleven a cabo un experimento de laboratorio llamado "Óxidos de rutenio", que está programado para realizarse en dos sesiones de laboratorio. La primera, la cual debe completar su compañero, está dedicada a llevar a cabo un análisis de composición. En la segunda, usted debe determinar los puntos de fusión. En el laboratorio encuentra dos frascos sin etiquetar, uno que contiene una sustancia amarilla blanda y otro que contiene un polvo negro. También encuentra las siguientes notas en el cuaderno de su compañero: *Compuesto 1*: 76.0% Ru y 24.0% O (en masa), *Compuesto 2*: 61.2% Ru y 38.8% O (en masa). ***a***) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto 1? ***b***) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto 2? ***c***) Al determinar los puntos de fusión de estos dos compuestos, encuentra que el compuesto amarillo se funde a 25 °C, mientras que el polvo negro no se funde a la temperatura máxima de sus aparatos, 1200 °C. ¿Cuál es la identidad del compuesto amarillo? ¿Cuál es la identidad del polvo negro? Asegúrese de utilizar la convención de nomenclatura adecuada dependiendo de si el compuesto se describe mejor como compuesto molecular o como compuesto iónico.

[8.105] Una escala de electronegatividad está basada en el concepto de que la electronegatividad de cualquier átomo es proporcional a la energía de ionización del átomo menos su afinidad electrónica: electronegatividad $= k(IE - EA)$, donde k es una constante de proporcionalidad. ***a***) ¿Cómo explica esta definición que la electronegatividad de F es mayor que la del Cl, aun cuando el Cl tiene una afinidad electrónica mayor? ***b***) ¿Por qué tanto la energía de ionización como la afinidad electrónica son importantes para el concepto de electronegatividad? ***c***) Mediante los datos del capítulo 7, determine el valor de k que derivaría en una electronegatividad de 4.0 para el F, de acuerdo con esta definición. ***d***) Utilice el resultado del inciso *c*) para determinar las electronegatividades del Cl y del O con el uso de esta escala. ¿Siguen estos valores la tendencia que aparece en la figura 8.7?

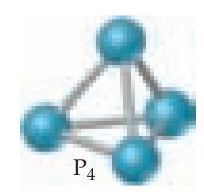
8.106 El compuesto hidrato de cloral, conocido en las historias de detectives como gotas para dormir, está compuesto por 14.52% de C, 1.83% de H, 64.30% de Cl y 19.35% de O en masa, y tiene una masa molar de 165.4 g/mol. ***a***) ¿Cuál es la fórmula empírica de esta sustancia? ***b***) ¿Cuál es la fórmula molecular de esta sustancia? ***c***) Dibuje la estructura de Lewis de la molécula suponiendo que los átomos de Cl se enlazan a un solo átomo de C y que existe un enlace C—C y dos enlaces C—O en el compuesto.

8.107 La azida de bario es 62.04% Ba y 37.96% N. Cada ion azida tiene una carga neta de 1−. ***a***) Determine la fórmula química del ion azida. ***b***) Escriba tres estructuras de resonancia para el ion azida. ***c***) ¿Cuál es la estructura más importante? ***d***) Prediga las longitudes de enlace en el ion.

8.108 Tanto el acetileno (C_2H_2) como el nitrógeno (N_2) contienen un enlace triple, pero difieren de manera importante en sus propiedades químicas. ***a***) Escriba las estructuras de Lewis para las dos sustancias. ***b***) Consulte el apéndice C y busque las entalpías de formación del acetileno y el nitrógeno, y compare sus reactividades. ***c***) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la oxidación completa del N_2 para formar $N_2O_5(g)$ y la del acetileno para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$. ***d***) Calcule la entalpía de oxidación por mol del N_2 y el C_2H_2 (la entalpía de formación del $N_2O_5(g)$ es de 11.30 kJ/mol). ¿Cómo se relacionan estos valores comparativos con su respuesta del inciso *b*)? Tanto el N_2 como el C_2H_2 tienen enlaces triples con entalpías de enlace muy elevadas (tabla 8.4). ¿Qué aspecto de los enlaces químicos en estas moléculas o en los productos de la oxidación parecen tener relevancia para explicar la diferencia en las reactividades químicas?

[8.109] En condiciones especiales, el azufre reacciona con amoniaco líquido anhidro para formar un compuesto binario de azufre y nitrógeno. El compuesto consiste en 69.6% S y 30.4% N. Las medidas de su masa molecular dan un valor de 184.3 g mol^{-1}. Ocasionalmente, el compuesto estalla al ser golpeado o al calentarse demasiado rápido. Los átomos de azufre y de nitrógeno de la molécula se unen en un anillo. Todos los enlaces en el anillo son de la misma longitud. ***a***) Calcule las fórmulas empírica y molecular de la sustancia. ***b***) Escriba las estructuras de Lewis para la molécula, de acuerdo con la información que se le dio. (*Sugerencia:* Debe encontrar solo un número relativamente pequeño de estructuras dominantes de Lewis). ***c***) Prediga la distancia de enlace entre los átomos del anillo. (*Nota:* La distancia de S—S en el anillo S_8 es de 2.05 Å). ***d***) La entalpía de formación del compuesto se estima en 480 kJ mol^{-1}. El ΔH_f° del S(*g*) es de 222.8 kJ mol^{-1}. Estime la entalpía de enlace promedio del compuesto.

[8.110] Una forma común del fósforo elemental es la molécula tetraédrica P_4, donde los cuatro átomos de fósforo son equivalentes:



A temperatura ambiente, el fósforo es un sólido. ***a***) ¿Cree que existen pares de electrones no compartidos en la molécula P_4? ***b***) ¿Cuántos enlaces P—P existen en la molécula? ***c***) ¿Podría dibujar una estructura de Lewis para una molécula P_4 lineal que cumpla la regla del octeto? ***d***) Mediante el uso de cargas formales, ¿qué diría con respecto a la estabilidad de la molécula lineal y de la molécula tetraédrica?

[8.111] Considere el benceno (C_6H_6) en fase gaseosa. ***a***) Escriba la reacción para romper todos los enlace en el $C_6H_6(g)$ y utilice los datos del apéndice C para determinar el cambio de entalpía para esta reacción. ***b***) Escriba una reacción que corresponda a la ruptura de todos los enlaces carbono-carbono en el $C_6H_6(g)$. ***c***) Mediante la combinación de sus respuestas en los incisos *a*) y *b*) y el uso de la entalpía de enlace promedio para el enlace C—H de la tabla 8.4, calcule la entalpía de enlace promedio para los enlaces carbono−carbono en el $C_6H_6(g)$. ***d***) Comente su respuesta del inciso *c*) en comparación con los valores para los enlaces sencillos C—C y los enlaces dobles C═C de la tabla 8.4.

8.112 Por lo general, las entalpías de enlace promedio se definen para moléculas en fase gaseosa. Muchas sustancias en su estado estándar son líquidos. (Sección 5.7) Mediante los datos termoquímicos adecuados del apéndice C, calcule las entalpías de enlace promedio en el estado líquido para los siguientes enlaces y compare estos valores con los valores en fase gaseosa que se presentan en la tabla 8.4: ***a***) Br—Br, del $Br_2(l)$; ***b***) C—Cl, del $CCl_4(l)$; **c**) O—O, del $H_2O_2(l)$ (suponga que la entalpía de enlace O—H es la misma que en fase gaseosa). ***d***) ¿Qué concluye con respecto al proceso de ruptura de enlaces en el líquido, en comparación con la fase gaseosa? Explique la diferencia en los valores del ΔH.

A CONTINUACIÓN...

9.1 FORMAS MOLECULARES

Comenzaremos con una explicación sobre cómo describir las *geometrías moleculares* y analizaremos algunas geometrías comunes que presentan las moléculas.

9.2 EL MODELO RPECV

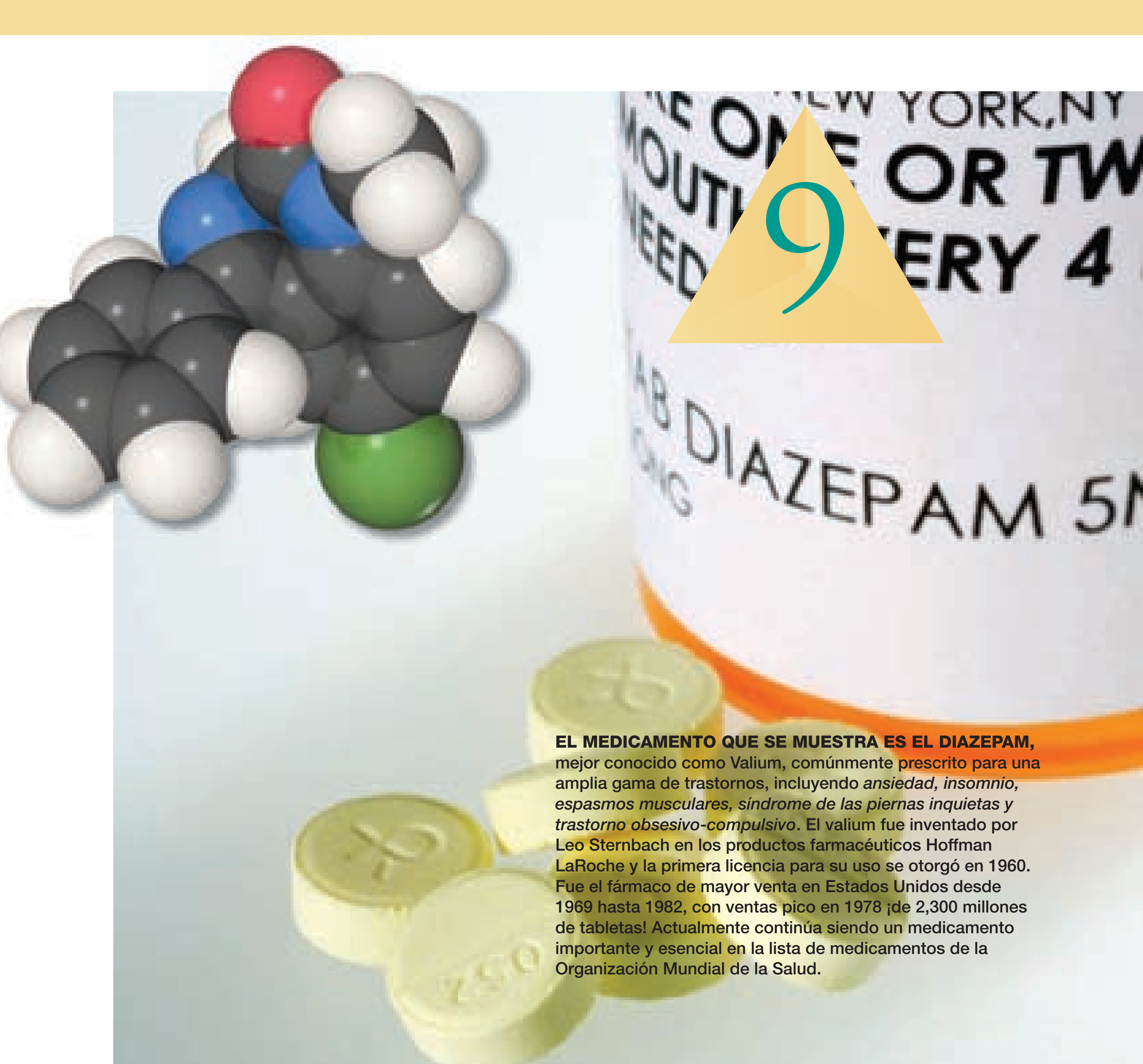
Consideraremos cómo predecir las geometrías moleculares mediante el modelo de *repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia*, o *RPECV*, basado en las estructuras de Lewis y las repulsiones entre las regiones de alta densidad electrónica.

9.3 FORMA MOLECULAR Y POLARIDAD MOLECULAR

Una vez que conozcamos el tipo de enlaces en una molécula y la geometría de esta podemos determinar si la molécula es *polar* o *no polar*.

9.4 ENLACES COVALENTES Y TRASLAPE DE ORBITALES

Reconoceremos que en un enlace covalente los electrones están compartidos entre los átomos. De acuerdo con la *teoría del enlace de valencia*, los electrones de enlace se visualizan como si se originaran en orbitales atómicos de dos átomos diferentes. Un enlace covalente entre los átomos se forma cuando estos orbitales se traslapan.



EL MEDICAMENTO QUE SE MUESTRA ES EL DIAZEPAM, mejor conocido como Valium, comúnmente prescrito para una amplia gama de trastornos, incluyendo *ansiedad, insomnio, espasmos musculares, síndrome de las piernas inquietas y trastorno obsesivo-compulsivo*. El valium fue inventado por Leo Sternbach en los productos farmacéuticos Hoffman LaRoche y la primera licencia para su uso se otorgó en 1960. Fue el fármaco de mayor venta en Estados Unidos desde 1969 hasta 1982, con ventas pico en 1978 ¡de 2,300 millones de tabletas! Actualmente continúa siendo un medicamento importante y esencial en la lista de medicamentos de la Organización Mundial de la Salud.

9.5 ORBITALES HÍBRIDOS
Para explicar la forma molecular, consideraremos de qué manera los orbitales de un átomo se mezclan entre sí, o se *hibridan*, lo que da lugar a *orbitales híbridos*.

9.6 ENLACES MÚLTIPLES
Los orbitales atómicos que contribuyen al enlace covalente en una molécula se pueden traslapar de muchas formas, para producir enlaces *sigma* (σ) y *pi* (π) entre los átomos. Los enlaces sencillos, por lo general, consisten en un enlace sigma entre los átomos enlazados; los enlaces múltiples implican un enlace sigma y uno o más enlaces pi. Examinaremos los arreglos geométricos de estos enlaces y cómo se ejemplifican en los compuestos orgánicos.

9.7 ORBITALES MOLECULARES
Examinaremos una aproximación más sofisticada de enlace denominada *teoría de orbitales moleculares*, la cual presenta los conceptos de *orbitales moleculares de enlace* y *antienlace*.

9.8 MOLÉCULAS DIATÓMICAS DEL PERIODO 2
Consideraremos cómo se utiliza la teoría de los orbitales moleculares para construir *diagramas de niveles de energía* para moléculas diatómicas del segundo periodo.

GEOMETRÍA MOLECULAR Y TEORÍAS DE ENLACE

EN EL CAPÍTULO 8 VIMOS QUE LAS ESTRUCTURAS DE LEWIS nos ayudan a comprender las composiciones de las moléculas y sus enlaces covalentes. Sin embargo, las estructuras de Lewis no muestran uno de los aspectos más importantes de las moléculas, sus formas en general. La forma y el tamaño de las moléculas —a veces englobadas en el término *arquitectura* molecular— están definidos por los ángulos y las distancias entre los núcleos de sus átomos componentes.

La forma y el tamaño de una molécula de una sustancia, junto con la fuerza y polaridad de sus enlaces, determinan en gran medida las propiedades de dicha sustancia. Algunos de los ejemplos más impresionantes de las funciones importantes de la arquitectura molecular se observan en las reacciones bioquímicas. Por ejemplo, la fotografía al inicio del capítulo muestra el modelo molecular del diazepam, mejor conocido como Valium. En el organismo, esta molécula relativamente sencilla participa en una extraordinaria variedad de interacciones bioquímicas. El Valium funciona uniéndose a ciertos sitios importantes en el sistema nervioso central. Su eficacia depende en gran

medida de la forma y el tamaño de la molécula, así como de las distribuciones de carga en ella. Aun una pequeña modificación de la forma o el tamaño molecular altera la eficacia del medicamento.

Uno de nuestros objetivos en este capítulo es el desarrollo de la percepción de la forma de las moléculas y de cómo estas se rigen en gran medida por el tipo de enlaces que existen entre los átomos que las componen.

Nuestro primer objetivo es aprender la relación entre las estructuras bidimensionales de Lewis y las formas moleculares tridimensionales. Contando con este conocimiento, podemos examinar la naturaleza de los enlaces covalentes. Las líneas utilizadas para representar los enlaces en las estructuras de Lewis brindan pistas importantes acerca de los orbitales que las moléculas utilizan en el enlace. Al examinar estos orbitales, podemos obtener una mayor comprensión del comportamiento de las moléculas. El dominio del material de este capítulo le ayudará en los análisis posteriores de las propiedades físicas y químicas de las sustancias.

9.1 FORMAS MOLECULARES

En el capítulo 8 utilizamos las estructuras de Lewis para explicar las fórmulas de los compuestos covalentes. (Sección 8.5) Sin embargo, las estructuras de Lewis no indican las formas de las moléculas, pues solo muestran el número y los tipos de enlaces. Por ejemplo, la estructura de Lewis de CCl_4 nos indica que cuatro átomos de Cl están unidos a un átomo de C central:

```
      :C̈l:
       |
:C̈l—C—C̈l:
       |
      :C̈l:
```

La estructura de Lewis se dibuja con todos los átomos en el mismo plano. Sin embargo, como se muestra en la ▼ **FIGURA 9.1**, el arreglo real es con los átomos de Cl en los vértices de un *tetraedro*, un objeto geométrico con cuatro vértices y cuatro caras, cada una de las cuales es un triángulo equilátero.

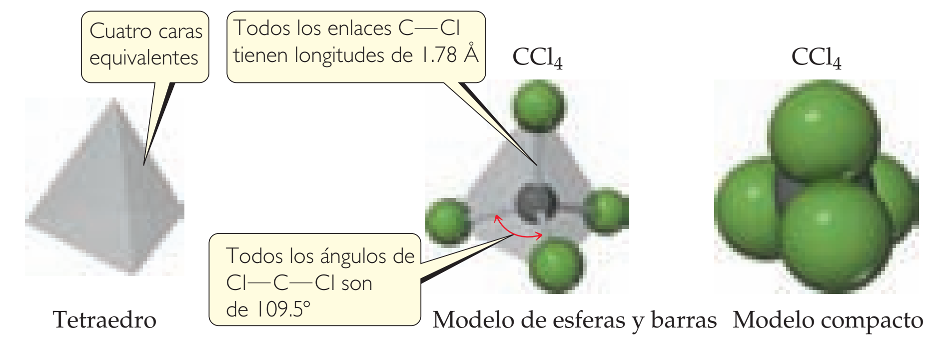
La forma de una molécula está determinada por sus **ángulos de enlace**, formados por las líneas que unen los núcleos de los átomos de la molécula. Los ángulos de enlace de una molécula, junto con las longitudes de enlace (Sección 8.8), definen la forma y el tamaño de la molécula. En la figura 9.1, podrá observar que hay seis ángulos de enlace Cl—C—Cl en CCl_4, los cuales tienen el mismo valor de 109.5°, el tamaño característico del ángulo de un tetraedro. Además, los cuatro enlaces C—Cl tienen la misma longitud (1.78 Å). Por lo tanto, la forma y el tamaño del CCl_4 quedan completamente descritos cuando establecemos que la molécula es un tetraedro con enlaces C—Cl de longitud 1.78 Å.

Comenzamos nuestro análisis sobre las formas moleculares con moléculas (y iones) que, como el CCl_4, tienen un solo átomo central enlazado a dos o más átomos del mismo tipo. Estas moléculas tienen la fórmula general AB_n, en la que el átomo central A está unido a

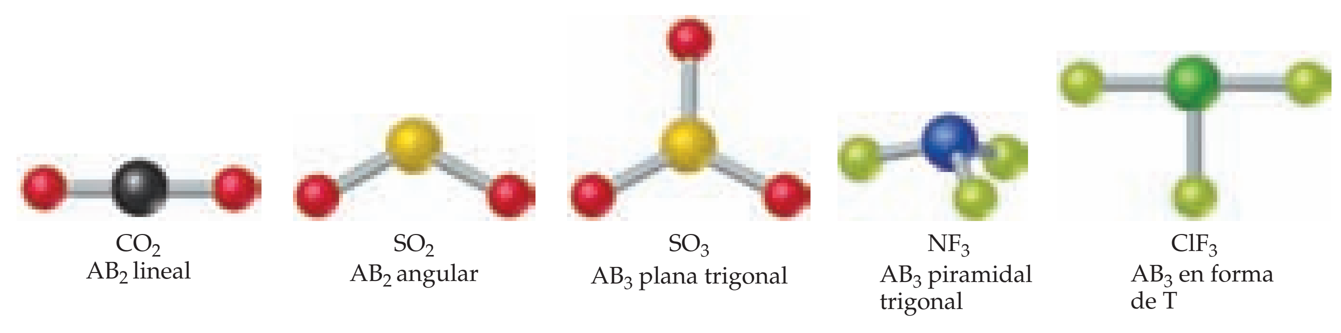


IMAGINE

En el modelo compacto, ¿qué determina el tamaño relativo de las esferas?



▲ **FIGURA 9.1** **Forma tetraédrica del CCl_4.**



▲ **FIGURA 9.2 Formas de moléculas AB_2 y AB_3.**

n átomos B. Por ejemplo, tanto CO_2 como H_2O son moléculas AB_2, mientras que SO_3 y NH_3 son moléculas AB_3, y así sucesivamente.

El número de formas posibles de las moléculas AB_n depende del valor de *n*. Las más comunes para las moléculas AB_2 y AB_3 aparecen en la ▲ **FIGURA 9.2**. Una molécula AB_2 debe ser lineal (ángulo de enlace = 180°) o angular (ángulo de enlace ≠ 180°). Para moléculas AB_3, las dos formas más comunes ubican a los átomos B en los vértices de un triángulo equilátero. Si el átomo A se encuentra en el mismo plano que los átomos B, la forma es *trigonal plana*. Si el átomo A se encuentra arriba del plano de los átomos B, la forma es *piramidal trigonal* (una pirámide con un triángulo equilátero como base). Algunas moléculas AB_3, como ClF_3, presentan la inusual *forma T*, la cual se muestra en la figura 9.2. Los átomos se encuentran en un plano, pero los ángulos entre ellos varían como se aprecia.

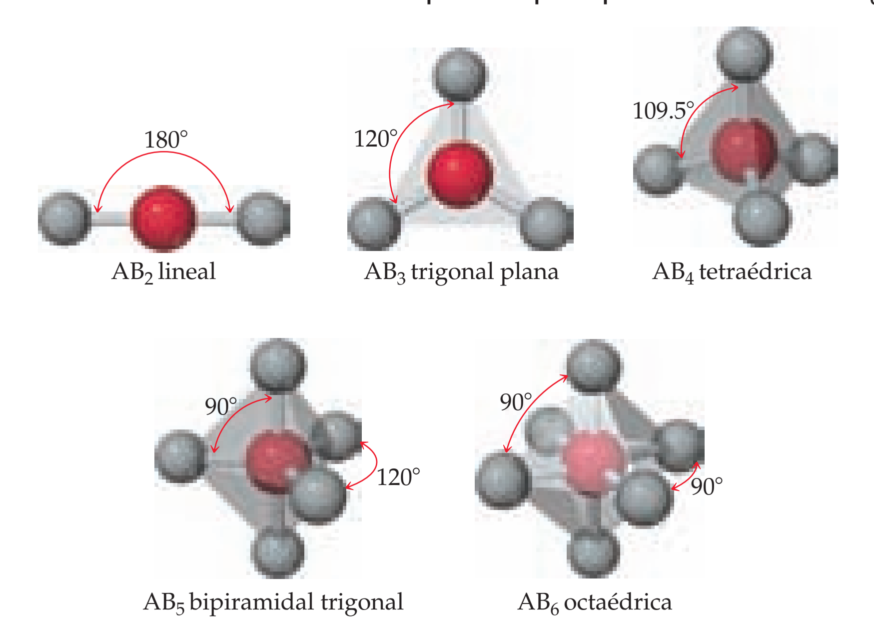
Compare las figuras 9.1 y 9.2 para observar la diferencia entre NF_3 y CCl_4. La molécula de CCl_4 es tetraédrica porque los cuatro átomos unidos al átomo de carbono están dispuestos en los cuatro vértices de un tetraedro alrededor del átomo central. La molécula de NF_3 es piramidal porque los tres átomos unidos al nitrógeno se encuentran en la base de una pirámide triangular.

Las formas que maximizan la separación de los átomos exteriores se muestran en la ▼ **FIGURA 9.3**. Además de las formas que ya hemos visto, esta figura muestra las que se encuentran cuando hay cinco o seis átomos que rodean a un átomo central. La bipiramidal trigonal se puede considerar como dos pirámides trigonales frente a frente, mientras que el octaedro es como dos pirámides cuadradas una frente a otra.

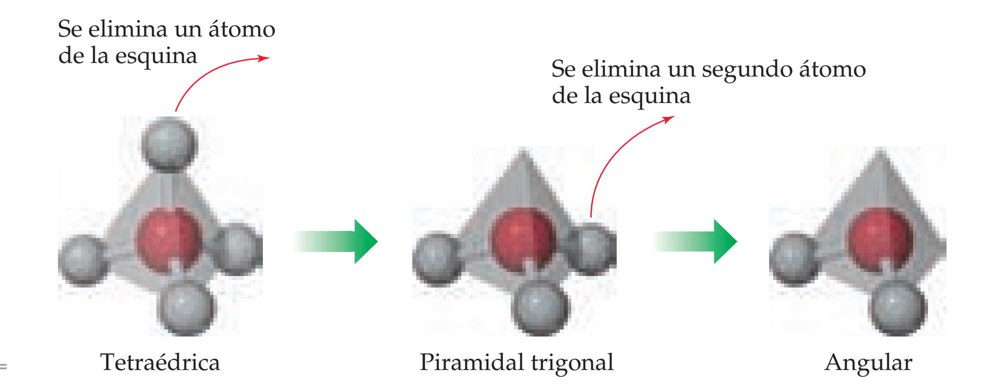
Algunas moléculas tienen formas diferentes a las que se muestran en la figura 9.3, pero por lo general podemos derivarlas a partir de la forma de las moléculas de esta figura.

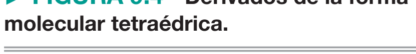
IMAGINE

¿Cuál de estas formas moleculares se puede esperar para la molécula de SF_6?



◄ **FIGURA 9.3 Formas que permiten distancias máximas entre átomos en las moléculas AB_n.**





▶ **FIGURA 9.4 Derivados de la forma molecular tetraédrica.**

Por ejemplo, en esta figura no se muestran las formas piramidal trigonal ni la angular, pero en la ▲ **FIGURA 9.4** se aprecia cómo podemos llegar a estas formas mediante la eliminación de átomos de la forma tetraédrica.

¿Por qué tantas moléculas AB_n tienen formas relacionadas con las que se muestran en la figura 9.3 y somos capaces de predecir estas formas? Cuando A es un elemento representativo (uno de los elementos de los bloques *s* o *p* de la tabla periódica), podemos responder a estas preguntas utilizando el **modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV)**. Aunque el nombre es muy imponente, el modelo es muy sencillo y tiene capacidades de predicción muy útiles, como veremos en la sección 9.2.

PIÉNSELO UN POCO

Además de la forma tetraédrica, otra forma común para las moléculas AB_4 es la *cuadrada plana*. Los cinco átomos se encuentran en el mismo plano, con los átomos B en los vértices de un cuadrado y el átomo A en el centro. ¿Cuál de las formas de la figura 9.3 lograría una geometría cuadrada plana mediante la eliminación de uno o más átomos?

9.2 EL MODELO RPECV

Imagine que ata dos globos por sus extremos. Como se muestra en la ◀ **FIGURA 9.5**, los dos globos naturalmente se orientan de tal forma que apuntan en direcciones opuestas; es decir, intentan "apartarse uno de otro" lo más posible. Si agregamos un tercer globo, estos se orientan hacia los vértices de un triángulo equilátero, y si agregamos un cuarto globo, adoptan una forma tetraédrica. Vemos que existe una geometría óptima para cada número de globos.

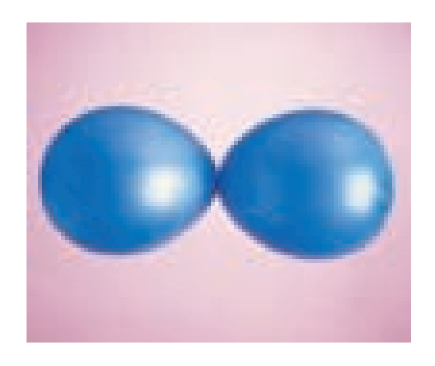
De cierto modo, los electrones de las moléculas se comportan igual que estos globos. Hemos visto que se forma un solo enlace covalente entre dos átomos cuando un par de electrones ocupa el espacio entre estos. (Sección 8.3) Por lo tanto, un **par enlazante** de electrones define una región en la que es más probable encontrar a los electrones. Nos referiremos a estas regiones como el **dominio de electrones.** Asimismo, un par de **no enlace** (o **no enlazante** o **par solitario**) de electrones define un dominio de electrones que se localiza principalmente en un átomo. Por ejemplo, la estructura de Lewis del NH_3 tiene cuatro dominios de electrones alrededor del átomo central de nitrógeno (tres pares de enlace representados como de costumbre por líneas cortas y uno de no enlace representado por puntos):

$$\mathrm{H{-}\ddot{N}{-}H}\quad(\text{con un H enlazado debajo del N})$$

Cada enlace múltiple de una molécula también constituye un solo dominio de electrones. Por lo tanto, la estructura de resonancia para el O_3 tiene tres dominios de electrones alrededor del átomo central de oxígeno (un enlace sencillo, un enlace doble y un par de electrones de no enlace):

$$:\!\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}\ddot{O}{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$$

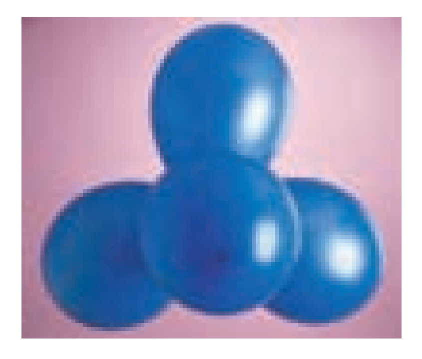
En general, *cada par de no enlace, enlace sencillo o enlace múltiple produce un dominio de electrones alrededor del átomo central en una molécula.*



Dos globos
orientación lineal



Tres globos
orientación trigonal plana



Cuatro globos
orientación tetraédrica

▲ **FIGURA 9.5 Una analogía con globos para los dominios de electrones.**

PIÉNSELO UN POCO

Suponga que una cierta molécula AB_3 tiene la estructura de resonancia

:B:
||
:B̈—Ä—B̈:

¿Esta estructura cumple con la regla del octeto? ¿Cuántos dominios de electrones se encuentran alrededor del átomo A?

El modelo RPECV se basa en la idea de que los dominios de electrones tienen carga negativa y, por lo tanto, se repelen entre sí. Como los globos de la figura 9.5, los dominios de electrones intentan alejarse unos de otros. *El mejor arreglo de un número dado de dominios de electrones es aquel que minimiza las repulsiones entre ellos*. De hecho, la analogía entre los dominios de electrones y los globos es tan parecida que en ambos casos encontramos las mismas geometrías preferidas. Como los globos de la figura 9.5, dos dominios de electrones se orientan de manera *lineal*, tres dominios de forma *trigonal plana* y cuatro de forma *tetraédrica*. Estos arreglos, junto con los de cinco y seis dominios de electrones, se resumen en la ▼ **TABLA 9.1**. Si compara las geometrías de la tabla 9.1 con las de la figura 9.3, verá que son iguales. *Las for-*

TABLA 9.1 • Geometrías de dominios de electrones como una función del número de dominios de electrones

Número de dominios de electrones	Arreglo de dominios de electrones	Geometría de dominios de electrones	Ángulos de enlace predichos
2	180°	Lineal	180°
3	120°	Trigonal plana	120°
4	109.5°	Tetraédrica	109.5°
5	90°, 120°	Bipiramidal trigonal	120° 90°
6	90°, 90°	Octaédrica	90°

mas de distintas moléculas o iones AB_n dependen del número de dominios de electrones alrededor del átomo central.

El arreglo de los dominios de electrones alrededor del átomo central de una molécula o ion AB_n se conoce como **geometría de los dominios de electrones**. En contraste, la **geometría molecular** es el arreglo *solamente de los átomos* en una molécula o un ion; los pares de no enlace *no* forman parte de la descripción de la geometría molecular.

En la determinación de la forma de cualquier molécula, lo primero que se utiliza es el modelo RPECV para predecir la geometría del dominio de electrones. A partir del conocimiento de cuántos de los dominios se deben a pares de no enlace, podemos predecir la geometría molecular. Cuando todos los dominios de electrones en una molécula se derivan de enlaces, la geometría molecular es idéntica a la geometría del dominio de electrones. Sin embargo, cuando uno o más dominios implican pares de electrones de no enlace, debemos recordar que hay que ignorar esos dominios cuando se habla de la forma molecular.

Podemos generalizar los pasos a seguir para usar el modelo RPECV para predecir las formas de moléculas o iones:

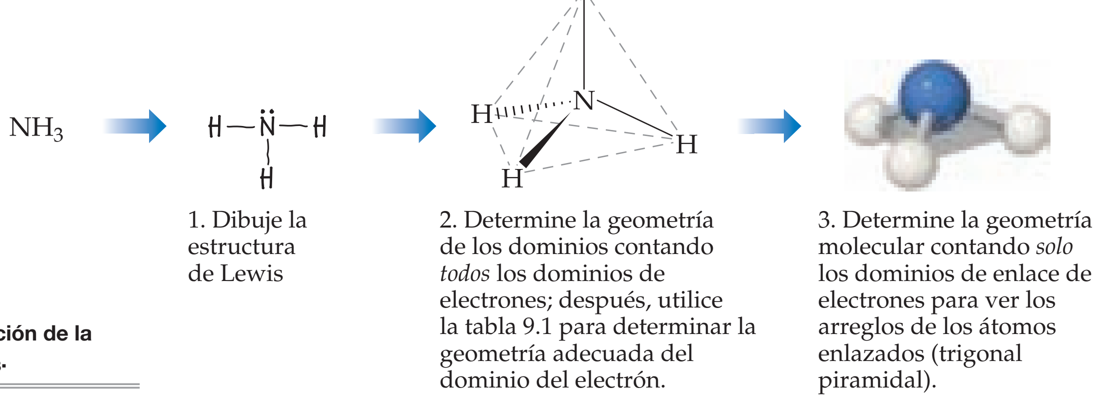
1. Dibuje la *estructura de Lewis* de la molécula o del ion y cuente el número total de dominios de electrones alrededor del átomo central. Cada par de electrones de no enlace, cada enlace sencillo, cada enlace doble y cada enlace triple cuenta como un dominio de electrones.
2. Determine la *geometría de dominios de electrones* acomodando los dominios de electrones alrededor del átomo central, de tal forma que las repulsiones entre ellos se minimicen, como se muestra en la tabla 9.1.
3. Utilice el arreglo de los átomos enlazados para determinar la *geometría molecular*.

La ▼ **FIGURA 9.6** muestra cómo se aplican estos pasos para predecir la geometría de la molécula de NH_3. Los tres enlaces y un par de no enlace en la estructura de Lewis nos dice que tenemos cuatro dominios de electrones. Sabemos por la tabla 9.1 que las repulsiones entre los cuatro dominios de electrones se minimizan cuando el punto de dominio apunta hacia los vértices de un tetraedro, por lo que la geometría del dominio de electrones de NH_3 es tetraédrica. De igual forma conocemos por la estructura de Lewis que un dominio electrónico tiene un par de electrones de no enlace, que ocupan uno de los cuatro vértices del tetraedro. El arreglo del enlace es, por lo tanto, de tres átomos unidos a un átomo central, aunque el átomo central no se encuentra en el mismo plano que los otros tres. Esta es precisamente la situación que encontramos en la molécula central de la figura 9.4. Por lo tanto, la geometría molecular de NH_3 es piramidal trigonal. Observe que la disposición tetraédrica de los cuatro dominios de electrones nos lleva a predecir la geometría molecular piramidal trigonal.

Como la geometría molecular piramidal trigonal se basa en la geometría tetraédrica que adoptan los dominios de electrones, los *ángulos de enlace ideales* son de 109.5°. Como veremos, los ángulos de enlace se desvían de los valores ideales cuando los átomos circundantes y los dominios de electrones no son idénticos.

PIÉNSELO UN POCO

Desde el punto de vista del modelo RPECV, ¿qué tienen en común los pares de electrones de no enlace, los enlaces sencillos y los enlaces múltiples?



► **FIGURA 9.6 Determinación de la geometría molecular del NH_3.**

Como un ejemplo más, vamos a determinar la forma de la molécula de CO_2. Su estructura de Lewis revela dos dominios de electrones (cada uno un enlace doble) alrededor del carbono central:

$$\ddot{O}=C=\ddot{O}$$

Los dos dominios de electrones se orientan entre sí para formar una geometría lineal de dominios de electrones (tabla 9.1). Como ninguno de los dominios es un par de electrones de no enlace, la geometría molecular también es lineal, y el ángulo de enlace O—C—O es de 180°.

La ▼ **TABLA 9.2** resume las posibles geometrías moleculares cuando una molécula AB_n tiene cuatro o menos dominios de electrones alrededor de A. Estas geometrías son importantes, ya que incluyen todas las formas que comúnmente encontramos en las moléculas o iones que cumplen con la regla del octeto.

TABLA 9.2 • Geometrías de dominios de electrones y formas moleculares en moléculas con dos, tres y cuatro dominios de electrones alrededor del átomo central

Número de dominios de electrones	Geometría de dominios de electrones	Dominios de enlace	Dominios de no enlace	Geometría molecular	Ejemplo
2	Lineal	2	0	Lineal	$\ddot{O}=C=\ddot{O}$
3	Trigonal plana	3	0	Trigonal plana	BF_3
		2	1	Angular	$[NO_2]^-$
4	Tetraédrica	4	0	Tetraédrica	CH_4
		3	1	Piramidal trigonal	NH_3
		2	2	Angular	H_2O

EJERCICIO RESUELTO 9.1 **Uso del modelo RPECV**

Utilice el modelo RPECV para predecir la geometría molecular de ***a***) O_3, ***b***) $SnCl_3^-$.

SOLUCIÓN

Análisis Contamos con las fórmulas moleculares de una molécula y de un ion poliatómico, los cuales tienen la fórmula general AB_n, y un átomo central del bloque *p* de la tabla periódica.

Estrategia Para predecir las geometrías moleculares, dibujamos sus estructuras de Lewis y contamos el número de dominios de electrones alrededor del átomo central para obtener la geometría del dominio de electrones. Después obtenemos la geometría molecular a partir del arreglo de los dominios que se deben a los enlaces.

Solución

a) Podemos dibujar dos estructuras de resonancia para el O_3:

$$:\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{O}=\ddot{O} \longleftrightarrow \ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{\underset{..}{O}}:$$

Debido a la resonancia, los enlaces entre el átomo de O central y los átomos de O externos son de igual longitud. En ambas estructuras de resonancia el átomo de O central está enlazado a los dos átomos de O externos, y tiene un par de no enlace. Por lo tanto, hay tres dominios de electrones alrededor de los átomos de O centrales (recuerde que un enlace doble cuenta como un solo dominio de electrones). El arreglo de tres dominios de electrones es trigonal plano (tabla 9.1). Dos de los dominios provienen de enlaces, y uno se debe a un par de no enlace. Entonces, la molécula tiene una forma angular con un ángulo ideal de enlace de 120° (tabla 9.2).

Comentario Como ilustra este ejemplo, cuando una molécula presenta resonancia, se puede utilizar cualquiera de las estructuras de resonancia para predecir la geometría molecular.

b) La estructura de Lewis para el ion $SnCl_3^-$ es

$$\left[:\ddot{\underset{..}{Cl}}-\ddot{Sn}-\ddot{\underset{..}{Cl}}: \;\; (\text{con } :\ddot{\underset{..}{Cl}}: \text{ unido a Sn})\right]^-$$

El átomo central de Sn está unido a los tres átomos de Cl y tienen un par de no enlace; por lo tanto, tenemos cuatro dominios de electrones, lo que resulta en una geometría tetraédrica (tabla 9.1) con uno de los vértices ocupados por un par de electrones de no enlace. La geometría tetraédrica de los dominios de electrones con tres enlaces y un dominio de no enlace da lugar a la geometría molecular piramidal trigonal (tabla 9.2).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga la geometría de dominios de electrones y la geometría molecular para ***a***) $SeCl_2$, ***b***) CO_3^{2-}.

Respuestas: ***a***) tetraédrica, angular; ***b***) trigonal plana, trigonal plana

Efecto de los electrones de no enlace y de los enlaces múltiples sobre los ángulos de enlace

Podemos aplicar el modelo RPECV para predecir y explicar ligeras distorsiones de las moléculas de las geometrías ideales que resumimos en la tabla 9.2. Por ejemplo, considere el metano (CH_4), el amoniaco (NH_3) y el agua (H_2O). Los tres tienen geometrías tetraédricas de dominios de electrones, pero sus ángulos de enlace difieren ligeramente:

Observe que los ángulos de enlace disminuyen conforme aumenta el número de pares de electrones de no enlace. Un par de electrones de enlace es atraído por los núcleos de los átomos enlazados, pero un par de no enlace es atraído primordialmente por un solo núcleo. Como un par de no enlace experimenta menos atracción nuclear, su dominio de electrones se difunde más en el espacio que el dominio de electrones de un par de enlace (▶ **FIGURA 9.7**). Por lo tanto, los pares de electrones de no enlace ocupan más espacio que los pares de enlace. Como resultado, *los dominios de electrones de pares de electrones de no enlace ejercen mayores fuerzas de repulsión sobre los dominios de electrones adyacentes y tienden a comprimir los ángulos de enlace.*

Como los enlaces múltiples tienen una densidad de carga electrónica más elevada que los enlaces sencillos, los enlaces múltiples también representan dominios de electrones más grandes. Considere la estructura de Lewis del fosgeno:

:C̈l:
C=Ö:
:C̈l:

Debido a que tres dominios de electrones rodean al átomo central, esperaríamos una geometría trigonal plana con ángulos de enlace de 120°. Sin embargo, el enlace doble actúa de forma muy similar a un par de electrones de no enlace, reduciendo el ángulo de enlace Cl—C—Cl a 111.4°:

Cl 124.3°
111.4° C=O
Cl 124.3°

En general, *los dominios de electrones de los enlaces múltiples ejercen una mayor fuerza de repulsión sobre los dominios de electrones adyacentes que los dominios de electrones correspondientes a enlaces sencillos.*



PIÉNSELO UN POCO

Una de las estructuras de resonancia del ion nitrato es

$$\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ \| \\ :\ddot{O}-N-\ddot{O}: \end{array}\right]^{-}$$

Los ángulos de enlace de este ion son exactamente de 120°. ¿Esta observación es congruente con la explicación anterior acerca del efecto de enlaces múltiples sobre los ángulos de enlace?

Moléculas con capas de valencia expandidas

Los átomos del periodo 3 y superiores pueden estar rodeados por más de cuatro pares de electrones. (Sección 8.7) Las moléculas con cinco o seis dominios de electrones alrededor del átomo central tienen geometrías moleculares basadas ya sea en la geometría de dominio de electrones *bipiramidal trigonal* (cinco dominios) o en la *octaédrica* (seis dominios) (▶ **TABLA 9.3**).

La geometría de dominios de electrones más estable para cinco dominios es la bipiramidal trigonal (dos pirámides trigonales que comparten una base). A diferencia de los arreglos que hemos visto hasta este punto, los dominios de electrones de una geometría bipiramidal trigonal pueden apuntar hacia dos tipos de posiciones geométricamente diferentes. Dos dominios apuntan hacia *posiciones axiales* y tres hacia *posiciones ecuatoriales* (▶ **FIGURA 9.8**). Cada dominio axial forma un ángulo de 90° con cualquier dominio ecuatorial. Cada dominio ecuatorial forma un ángulo de 120° con cualquiera de los otros dos dominios ecuatoriales, y un ángulo de 90° con cualquiera de los dominios axiales.

Suponga que una molécula tiene cinco dominios de electrones y que hay uno o más pares de no enlace. ¿Los dominios de electrones de los pares de no enlace ocuparán posiciones axiales o ecuatoriales? Para responder a esta pregunta, debemos determinar qué posición minimiza la repulsión entre los dominios. La repulsión entre dos dominios es mucho mayor cuando están situados a 90° uno de otro que cuando se encuentran a 120°. Un dominio ecuatorial se encuentra a 90° de solo dos dominios (los dos dominios axiales), pero un dominio axial se encuentra a 90° de otros *tres* dominios (los dominios ecuatoriales). Por lo tanto, un dominio ecuatorial experimenta menos repulsión que un dominio axial. Como los dominios de pares de no enlace ejercen repulsiones más grandes que los dominios de pares de enlace, los dominios de no enlace siempre ocupan las posiciones ecuatoriales de una bipirámide trigonal.



PIÉNSELO UN POCO

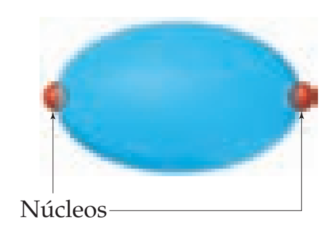
Podría parecer que una geometría cuadrada plana de cuatro dominios de electrones alrededor de un átomo central fuera más favorable que una tetraédrica. ¿Puede racionalizar por qué es preferible la tetraédrica, con base en los ángulos entre los dominios de electrones?



IMAGINE

¿Por qué el volumen ocupado por el dominio de pares de electrones de no enlace es más grande que el volumen ocupado por el dominio de enlace?

Par de electrones de enlace



Par de electrones de no enlace

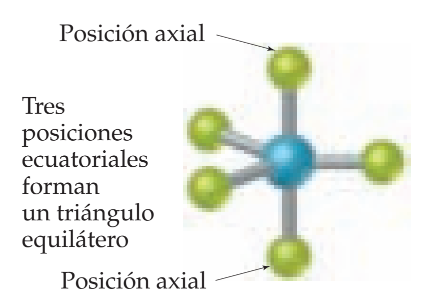


▲ **FIGURA 9.7 Volúmenes relativos ocupados por los dominios de electrones de enlace y de no enlace.**



IMAGINE

¿Cuál es el ángulo de enlace formado por un átomo axial, el átomo central y cualquier átomo ecuatorial?



▲ **FIGURA 9.8 En una geometría bipiramidal trigonal hay dos tipos de posiciones para los átomos exteriores.**

TABLA 9.3 • Geometrías moleculares y de dominios de electrones para cinco y seis dominios de electrones alrededor del átomo central

Número de dominios de electrones	Geometría de dominios de electrones	Dominios de enlace	Dominios de no enlace	Geometría molecular	Ejemplo
5	Bipiramidal trigonal	5	0	Bipiramidal trigonal	PCl_5
		4	1	Balancín	SF_4
		3	2	Forma de T	ClF_3
		2	3	Lineal	XeF_2
6	Octaédrica	6	0	Octaédrica	SF_6
		5	1	Piramidal cuadrada	BrF_5
		4	2	Cuadrada plana	XeF_4

La geometría de dominio de electrones más estable para seis dominios de electrones es la *octaédrica*. Un octaedro es un poliedro con seis vértices y ocho caras, cada una de las cuales es un triángulo equilátero. Un átomo tiene seis dominios de electrones a su alrededor y puede visualizarse como si estuviera al centro del octaedro, con los dominios de electrones apuntando hacia los seis vértices, como se muestra la tabla 9.3. Todos los ángulos de enlace de un octaedro son de 90°, y los seis vértices son equivalentes. Por lo tanto, si un átomo tiene cinco dominios de electrones de enlace y un dominio de no enlace, podemos colocar al dominio de no enlace en cualquiera de los seis vértices del octaedro. El resultado siempre es una geometría molecular *piramidal cuadrada*. Sin embargo, cuando hay dos dominios de electrones de no enlace, sus repulsiones disminuyen al mínimo si apuntan hacia lados opuestos del octaedro, produciendo una geometría molecular *cuadrada plana*, como se muestra en la tabla 9.3.

EJERCICIO RESUELTO 9.2 Geometrías moleculares de moléculas con capas de valencia expandidas

Utilice el modelo RPECV para predecir la geometría molecular de ***a***) SF_4, ***b***) IF_5.

SOLUCIÓN

Análisis Las moléculas son del tipo AB_n con un átomo central del bloque *p*.

Estrategia Primero dibujamos las estructuras de Lewis y después utilizamos el modelo RPECV para determinar la geometría del dominio de electrones y la geometría molecular.

Solución

a) La estructura de Lewis para el SF_4 es

El azufre tiene cinco dominios de electrones a su alrededor: cuatro de los enlaces S—F y uno del par de no enlace. Cada dominio apunta hacia un vértice de la bipirámide trigonal. El dominio del par de no enlace apuntará hacia una posición ecuatorial. Los cuatro enlaces apuntan hacia las cuatro posiciones restantes, lo que da por resultado una geometría molecular que se describe como forma de balancín:

186° 116°

Comentario La estructura observada experimentalmente aparece a la derecha. Podemos inferir que el dominio de electrones de no enlace ocupa una posición ecuatorial, como se predijo. Los enlaces S—F axiales y ecuatoriales están flexionados un poco alejándose del dominio de no enlace, lo que sugiere que los dominios de enlace son "empujados" por el dominio de no enlace, el cual ejerce una mayor repulsión (figura 9.7).

b) La estructura de Lewis de IF_5 es

El yodo tiene seis dominios de electrones a su alrededor, uno de los cuales proviene de un par de no enlace. Por lo tanto, la geometría de dominio de electrones es octaédrica, con una posición ocupada por el par de no enlace, y la geometría molecular es *piramidal cuadrada* (tabla 9.3):

Comentario Como el dominio de no enlace es más grande que los dominios de enlace, predecimos que los cuatro átomos de F se inclinarán ligeramente hacia el átomo de F superior. Experimentalmente, encontramos que el ángulo entre los átomos de la base y el de la posición superior de F es de 82°, más pequeño que el ángulo ideal de 90° de un octaedro.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

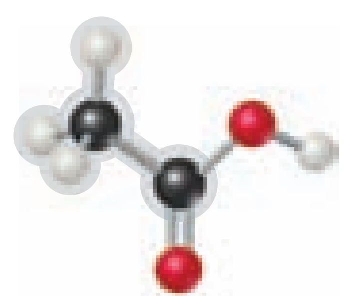
Prediga la geometría de dominio de electrones y la geometría molecular de ***a***) BrF_3, ***b***) ICl_4^-.

Respuestas: ***a***) bipiramidal trigonal, forma de T; ***b***) octaédrica, cuadrada plana

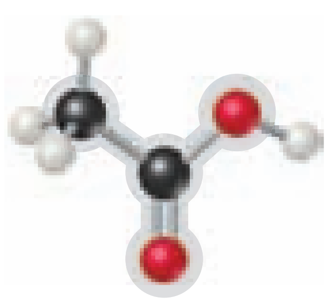


IMAGINE

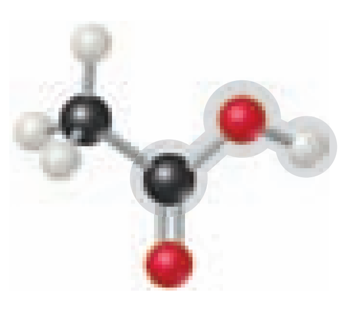
Aunque la geometría del dominio de electrones en torno al oxígeno de la derecha es tetraédrica, el enlace C—O—H es ligeramente inferior a 109.5°. Explique tal situación.



Geometría del dominio de electrones tetraédrica, geometría molecular tetraédrica



Geometría de dominio de electrones trigonal plana, geometría molecular trigonal plana



Geometría de dominio de electrones tetraédrica, geometría molecular angular

▲ **FIGURA 9.9** **Ácido acético, CH_3COOH.**

Formas de moléculas más grandes

Aunque las estructuras de las moléculas y los iones que ya hemos considerado contienen un solo átomo central, el modelo RPECV puede ampliarse a moléculas más complejas. Por ejemplo, para la molécula del ácido acético,

```
   H  :O:
   |   ‖   ..
H—C—C—O—H
   |       ..
   H
```

podemos utilizar el modelo RPECV para predecir la geometría que rodea a cada átomo:

	H—C(H)(H)—	—C(=O:)—	—Ö—H
Número de dominios de electrones	4	3	4
Geometría de dominio de electrones	Tetraédrica	Trigonal plana	Tetraédrica
Ángulos de enlace predichos	109.5°	120°	109.5°

El átomo de C de la izquierda tiene cuatro dominios de electrones (todos de enlace); por ello, la geometría del dominio de electrones y la molecular alrededor de ese átomo son tetraédricas. El C central tiene tres dominios de electrones (el enlace doble se cuenta como un dominio), dando lugar a que tanto la geometría del dominio de electrones como la geometría molecular sean trigonales planas. El O de la derecha tiene cuatro dominios de electrones (dos de enlace y dos de no enlace), por lo que la geometría de dominio de electrones es tetraédrica, y la geometría molecular es angular. Se espera que los ángulos de enlace alrededor del átomo de C central y del átomo O se desvíen un poco de los valores ideales de 120° y 109.5°, debido a las demandas espaciales de los enlaces múltiples y los pares de electrones de no enlace.

La estructura de la molécula del ácido acético aparece en la ◀ **FIGURA 9.9**.

EJERCICIO RESUELTO 9.3 **Predicción de ángulos de enlace**

Las gotas para humectar los ojos regularmente contienen un polímero soluble en agua llamado *poli(alcohol vinílico)*, un derivado de una molécula orgánica inestable conocida como *alcohol vinílico*:

```
        H   H
  ..    |   |
H—O—C=C—H
  ..
```

Prediga los valores aproximados para los ángulos de enlace H—O—C y O—C—C en el alcohol vinílico.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide determinar dos ángulos de enlace con una estructura de Lewis dada.

Estrategia Para predecir un ángulo de enlace, se determina el número de dominios de electrones que rodean al átomo en el enlace. El ángulo ideal corresponde a la geometría de dominio de electrones que rodea al átomo. El ángulo se comprime un poco debido a los electrones de no enlace o a los enlaces múltiples.

Solución En H—O—C, el átomo de O tiene cuatro dominios de electrones (dos de enlace y dos de no enlace). Por lo tanto, la geometría de dominio de electrones alrededor del O es tetraédrica, lo que da un ángulo ideal de 109.5°. El ángulo de H—O—C se comprimirá un poco por los pares de no enlace, por lo que esperamos que este ángulo sea ligeramente menor de 109.5°.

Para predecir el ángulo de enlace O—C—C, se examina el átomo central en el ángulo. Hay tres átomos enlazados a este átomo de C y no hay pares de no enlace, por lo que tienen tres dominios de electrones a su alrededor. La geometría predicha de dominio de electrones es trigonal plana, lo que da como resultado un ángulo de enlace ideal de 120°. Debido al tamaño más grande del dominio C═C, el ángulo de enlace debe ser ligeramente mayor que 120°.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga los ángulos de enlace H—C—H y C—C—C en el *propino*:

$$H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-C\equiv C-H$$

Respuestas: 109.5°, 180°

9.3 FORMA MOLECULAR Y POLARIDAD MOLECULAR

Recuerde que la polaridad de enlace es una medida de qué tan equitativamente se comparten los electrones en un enlace entre los dos átomos del enlace. Conforme aumenta la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos, aumenta también la polaridad del enlace. (Sección 8.4) Vimos que el momento dipolar de una molécula diatómica es una medida de la cantidad de separación de la carga en la molécula.

Para una molécula que consta de más de dos átomos, *el momento dipolar depende tanto de las polaridades de los enlaces individuales como de la geometría de la molécula*. Para cada enlace en la molécula, consideramos el **dipolo de enlace**, el momento dipolar que se debe solo a los dos átomos de ese enlace. Por ejemplo, considere la molécula lineal CO_2. Como se muestra en la ▶ **FIGURA 9.10**, cada enlace C═O es polar y, como los enlaces C═O son idénticos, los dipolos de enlace son de igual magnitud. Una gráfica de la densidad electrónica muestra claramente que los enlaces individuales son polares; pero, ¿qué podemos decir acerca del momento dipolar *general* de la molécula?

Los dipolos de enlace y los momentos dipolares son cantidades *vectoriales*; es decir, tienen tanto magnitud como dirección. El momento dipolar de una molécula poliatómica es la suma vectorial de sus dipolos de enlace. Cuando se suman los vectores, se debe considerar tanto la magnitud *como* la dirección de los dipolos de enlace. Los dos dipolos de enlace del CO_2, aunque son iguales en magnitud, son exactamente opuestos en dirección. Sumarlos es lo mismo que sumar dos números que tienen la misma magnitud pero signos opuestos, como 100 + (−100). Los dipolos de enlace, igual que los números, "se eliminan" entre sí. Por lo tanto, el momento dipolar general del CO_2 es cero, aun cuando los enlaces individuales son polares. La geometría de la molécula indica que el momento dipolar general es cero, lo que hace al CO_2 una molécula *no polar*.

Ahora consideremos al H_2O, una molécula angular con dos enlaces polares (▶ **FIGURA 9.11**). De nuevo, los dos enlaces son idénticos y los dipolos de enlace tienen la misma magnitud. Sin embargo, como la molécula es angular, los dipolos de enlace no son opuestos directamente entre sí, por lo cual no se eliminan uno al otro. En este sentido, la molécula de H_2O tiene un momento dipolar general diferente de cero (μ = 1.85 D); por lo tanto, es una molécula *polar*. El átomo de oxígeno tiene una carga parcial negativa, y los átomos de hidrógeno una carga parcial positiva, como muestra el modelo de densidad electrónica.

PIÉNSELO UN POCO

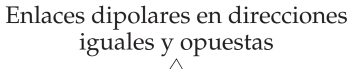
La molécula O═C═S es lineal y tiene una estructura de Lewis análoga a la de CO_2. ¿Se espera que esta molécula tenga un momento dipolar?

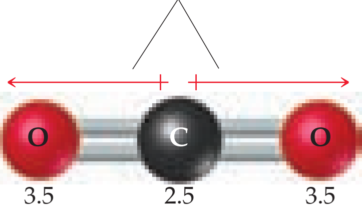
La ▶ **FIGURA 9.12** muestra algunos ejemplos de moléculas polares y no polares, todos con enlaces polares. Las moléculas en las que el átomo central está rodeado simétricamente por átomos idénticos (BF_3 y CCl_4) son no polares. Para moléculas AB_n, en las que todos los átomos B son iguales, ciertas formas simétricas —lineal (AB_2), trigonal plana (AB_3), tetraédrica y cuadrada plana (AB_4), bipiramidal trigonal (AB_5) y octaédrica (AB_6)— deben dar lugar a moléculas no polares, aun cuando los enlaces individuales pudieran ser polares.

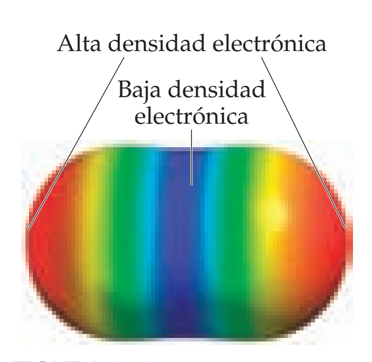


IMAGINE

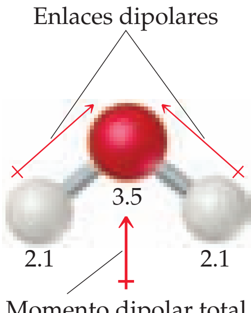
Explique cómo las direcciones de las flechas rojas de los enlaces dipolares se refieren a la imagen de densidad de electrones.

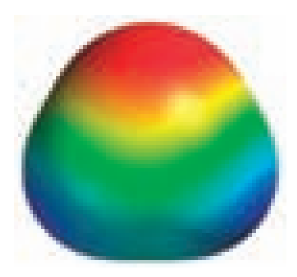




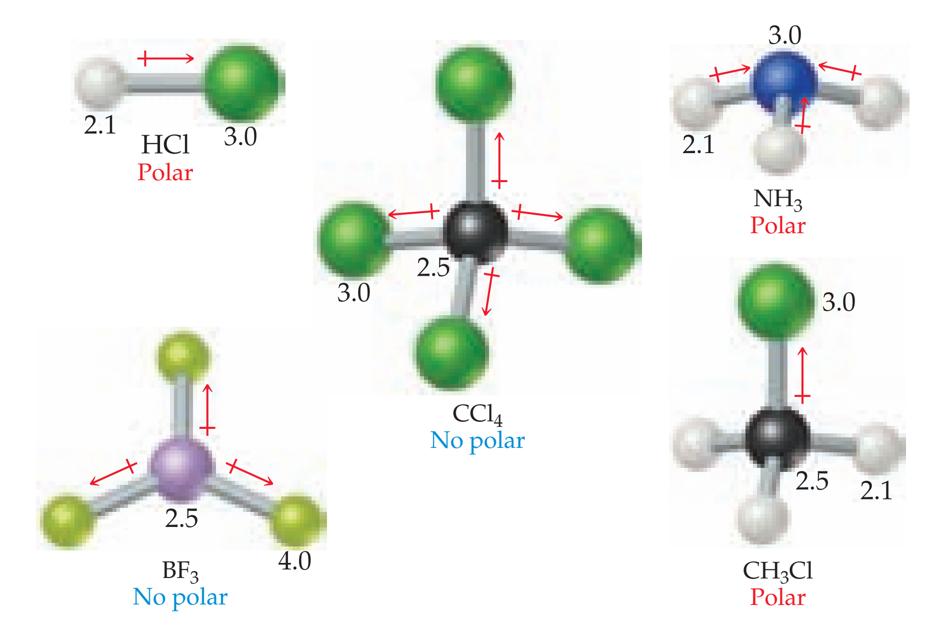


▲ **FIGURA 9.10 CO_2, una molécula no polar.** Los valores de los números son electronegativos para ambos átomos.





▲ **FIGURA 9.11 H_2O una molécula polar.** Los números son sus valores de electronegatividad.



▶ **FIGURA 9.12 Moléculas polares y no polares con enlaces polares.** Los números son los valores de electronegatividad.

EJERCICIO RESUELTO 9.4 Polaridad de moléculas

Prediga si las siguientes moléculas son polares o no polares: ***a***) BrCl, ***b***) SO_2, ***c***) SF_6.

SOLUCIÓN

Análisis Tenemos las tres fórmulas moleculares y debemos predecir si las moléculas son polares o no polares.

Estrategia Una molécula que contiene solo dos átomos es polar si los átomos difieren en electronegatividad. La polaridad de una molécula que contiene tres o más átomos dependerá de su geometría molecular y de la polaridad de sus enlaces. Entonces, debemos representar una estructura de Lewis para cada una de las moléculas que contengan tres o más átomos, y determinar su geometría molecular. Después utilizamos las electronegatividades relativas de los átomos en cada enlace para determinar la dirección de los dipolos de enlace. Por último, vemos si los dipolos de enlace se eliminan entre sí para dar una molécula no polar, o si se refuerzan para dar una polar.

Solución

a) El cloro es más electronegativo que el bromo. Todas las moléculas diatómicas con enlaces polares son moléculas polares. En consecuencia, el BrCl será polar, con el átomo de cloro con la carga parcial negativa:

$$\overset{\longmapsto}{\text{Br—Cl}}$$

La medida del momento dipolar de BrCl es de μ = 0.57 D.

b) Como el oxígeno es más electronegativo que el azufre, el SO_2 tiene enlaces polares. Podemos escribir tres formas de resonancia:

$$:\ddot{\underset{..}{O}}—\ddot{S}=\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}=\ddot{S}—\ddot{\underset{..}{O}}: \longleftrightarrow :\ddot{O}=\ddot{S}=\ddot{O}:$$

Para cada una de ellas, el modelo RPECV predice una geometría angular. Como la molécula es angular, los dipolos de enlace no se eliminan y la molécula es polar:

$$\overset{\ddot{S}}{O\diagup\quad\diagdown O}$$

Experimentalmente, el momento dipolar de SO_2 es de μ = 1.63 D.

c) El flúor es más electronegativo que el azufre, por lo que los dipolos de enlace apuntan hacia el primero. Para mayor claridad, solamente se muestra un dipolo S—F. Los seis enlaces S—F están dispuestos en forma octaédrica alrededor del azufre central:

F
F
F—S—F
F
F

Como la geometría octaédrica es simétrica, los dipolos de enlace se eliminan y la molécula es no polar, lo que significa que $\mu = 0$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Determine si las siguientes moléculas son polares o no polares: ***a***) NF_3, ***b***) BCl_3. Explique sus respuestas.

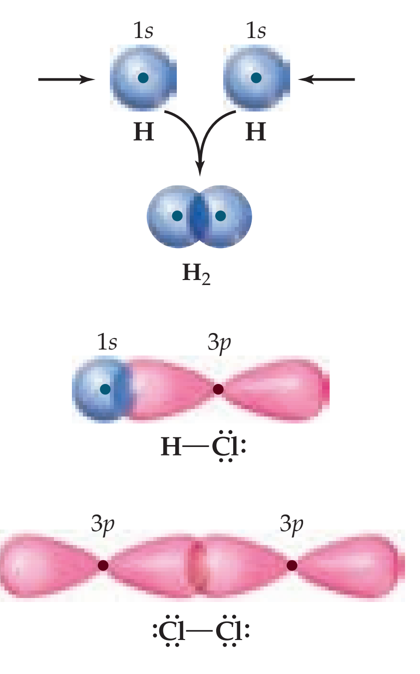
Respuestas: ***a***) Es polar, porque los enlaces polares están dispuestos en una geometría piramidal trigonal, ***b***) es no polar, debido a que los enlaces polares están dispuestos en una geometría trigonal plana.

9.4 ENLACES COVALENTES Y TRASLAPE DE ORBITALES

El modelo RPECV ofrece un medio sencillo para predecir las geometrías moleculares, pero no explica por qué existen enlaces entre los átomos. Para desarrollar las teorías de los enlaces covalentes, los químicos han estudiado el problema desde otra perspectiva, utilizando la mecánica cuántica. ¿Cómo podemos utilizar los orbitales atómicos para explicar los enlaces y las geometrías moleculares? La combinación del concepto de Lewis de enlaces por pares de electrones y la idea de orbitales atómicos dio origen a un modelo del enlace químico conocido como **teoría del enlace de valencia**, en la que los pares de electrones de enlace se concentran en las regiones entre los átomos, y los pares de electrones de no enlace se encuentran en regiones orientadas del espacio. Al ampliar este enfoque para incluir las formas en que los orbitales atómicos pueden combinarse entre sí, obtenemos una imagen que concuerda muy bien con el modelo RPECV.

En la teoría de Lewis, se forman enlaces covalentes cuando los átomos comparten electrones, los cuales concentran la densidad electrónica entre los núcleos. En la teoría del enlace de valencia visualizamos que la acumulación de la densidad electrónica entre dos núcleos ocurre cuando un orbital atómico de valencia de un átomo comparte su espacio, o se *traslapa*, con un orbital atómico de valencia de otro átomo. El traslape de orbitales permite que dos electrones con espines opuestos compartan el espacio entre los núcleos, formando un enlace covalente.

En la ▶ **FIGURA 9.13** se representa el acercamiento de dos átomos de H para formar H_2. Cada átomo tiene un solo electrón en el orbital 1*s*. Cuando los orbitales se traslapan, la densidad electrónica se concentra entre los núcleos. Debido a que los electrones de la región traslapada son atraídos simultáneamente por los dos núcleos, mantienen unidos a los átomos y se forma un enlace covalente.



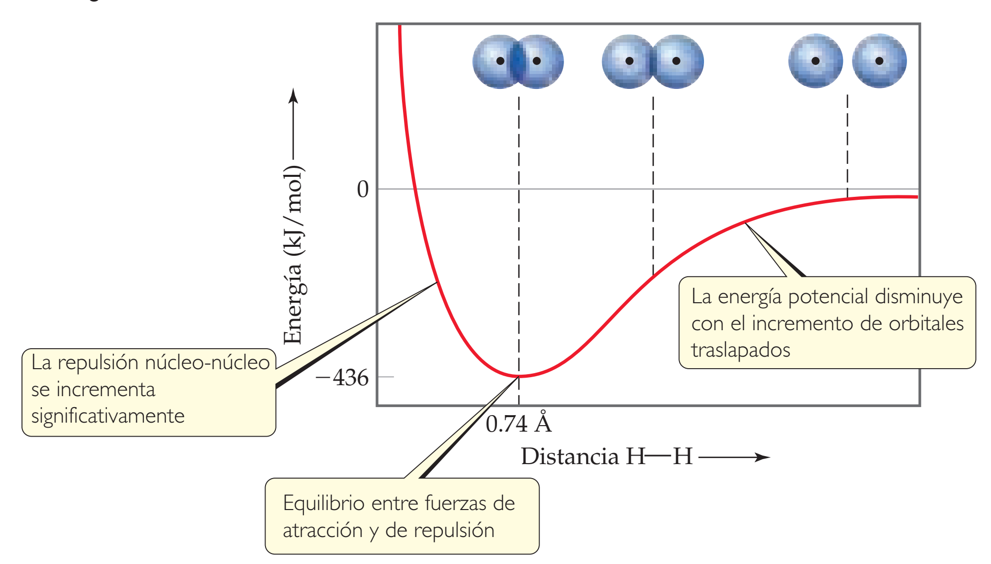
▲ **FIGURA 9.13 Los enlaces covalentes en H_2, HCl y Cl_2 son el resultado del traslape de orbitales atómicos.**

La idea de que el traslape de orbitales produce un enlace covalente también se aplica a otras moléculas. Por ejemplo, en HCl, el cloro tiene la configuración electrónica $[Ne]3s^23p^5$. Todos los orbitales de valencia del cloro están llenos, excepto un orbital 3*p*, que contiene un solo electrón. Este electrón 3*p* se aparea con el único electrón 1*s* del H para formar un enlace covalente (figura 9.13). Debido a que los otros dos orbitales 3*p* del cloro ya están llenos con un par de electrones, no participan en el enlace con el hidrógeno. Del mismo modo, se puede explicar el enlace covalente en Cl_2 en términos del traslape de un orbital 3*p* de un átomo ocupado de Cl con un orbital 3*p* de otro ocupado.

Siempre hay una distancia óptima entre los dos núcleos en cualquier enlace covalente. La ▶ **FIGURA 9.14** muestra cómo cambia la energía potencial del sistema constituido por dos átomos de H conforme se acercan para formar una molécula de H_2. Cuando los átomos están infinitamente lejos, no "se sienten" entre sí, por lo que la energía tiende a cero. Conforme disminuye la distancia entre los átomos, aumenta el traslape entre sus orbitales 1*s*. Debido al aumento resultante de la densidad electrónica entre los núcleos, la energía potencial del sistema disminuye. Es decir, la fuerza del enlace aumenta, como muestra la disminución de la energía potencial de los dos átomos del sistema. Sin embargo, la figura 9.14 también revela que, cuando los átomos se acercan a distancias menores a 0.74 Å, la energía aumenta rápidamente. Este incremento, el cual se vuelve significativo en distancias internucleares cortas, se debe, sobre todo, a la repulsión electrostática entre los núcleos. La distancia internuclear, o longitud de enlace, es la distancia que corresponde al mínimo en la curva de energía potencial, la cual, en este mínimo, se corresponde con la fuerza de enlace. Entonces, la longitud de enlace observada es la distancia a la cual las fuerzas de atracción entre cargas distintas (las de los electrones y las de los núcleos) se encuentran en equilibrio con las fuerzas de repulsión entre cargas iguales (electrón-electrón y núcleo-núcleo).

IMAGINE

En la parte izquierda de la curva, la energía potencial aumenta por encima de cero. ¿Cuál es la causa de esto?



▲ **FIGURA 9.14 Formación de la molécula de H_2 a partir del traslape de orbitales atómicos.**

9.5 ORBITALES HÍBRIDOS

El modelo RPECV, tan sencillo como es, funciona muy bien para predecir la forma molecular, a pesar del hecho de no tener una relación evidente con el llenado o las formas de los orbitales atómicos. Por ejemplo, si nos basamos en las formas y orientaciones de los orbitales 2*s* y 2*p* del átomo de carbono, no resulta evidente la razón por la que una molécula de CH_4 debe tener una geometría tetraédrica. ¿Cómo podemos hacer que coincida el concepto de que los enlaces covalentes se forman por el traslape de los orbitales atómicos con las geometrías moleculares que surgen del modelo RPECV?

En primer lugar, recordemos que los orbitales atómicos son funciones matemáticas que surgen a partir del modelo de la mecánica cuántica para la estructura atómica. (Sección 6.5) Para explicar las geometrías moleculares, suponemos que los orbitales atómicos de un átomo (normalmente el átomo central) se combinan para formar **orbitales híbridos**. La forma de cualquier orbital híbrido es diferente de las formas de los orbitales atómicos originales. El proceso de combinar orbitales atómicos es una operación matemática llamada **hibridación**. El número total de orbitales atómicos de un átomo permanece constante, por lo que el número de orbitales híbridos de un átomo es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.

Conforme estudiamos los tipos comunes de hibridación, observamos la conexión entre el tipo de hibridación y ciertas geometrías moleculares predichas por el modelo RPECV: lineal, angular, trigonal plana y tetraédrica.

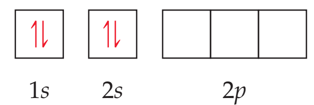
Orbitales híbridos *sp*

Para ilustrar el proceso de hibridación, considere la molécula de BeF_2, la cual tiene la estructura de Lewis

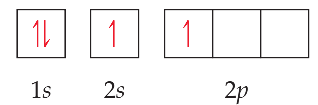
:F̤̈—Be—F̤̈:

El modelo RPECV predice correctamente que el BeF_2 es lineal con dos enlaces Be—F idénticos. ¿Cómo podemos utilizar la teoría del enlace de valencia para describir el enlace? La configuración electrónica del F ($1s^22s^22p^5$) indica que hay un electrón no apareado en el orbital 2*p*. Este electrón puede aparearse con el electrón no apareado del átomo Be para formar un enlace covalente polar. ¿Qué orbitales del átomo de Be se traslapan con los de los átomos de F para formar enlaces Be—F?

El diagrama de orbitales de un átomo de Be en su estado basal es

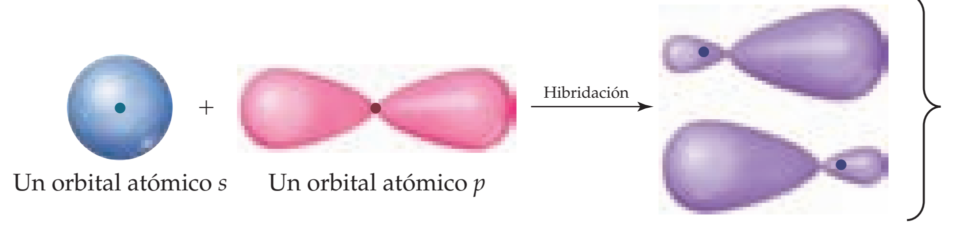


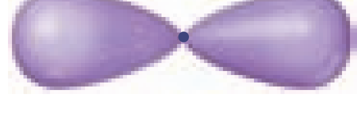
Como no tiene electrones no apareados, el átomo de Be en su estado basal no puede formar enlaces con los átomos de flúor. Sin embargo, el átomo de Be podría formar dos enlaces "promoviendo" uno de los electrones 2*s* hacia un orbital 2*p*:



El átomo de Be ahora tiene dos electrones desapareados y puede, por lo tanto, formar dos enlaces covalentes polares con los átomos de F. Sin embargo, los dos enlaces no son idénticos, ya que un orbital 2*s* del Be se utiliza para formar uno de los enlaces, y un orbital 2*p* para formar el otro. Sin embargo, aunque la promoción de un electrón permite la formación de dos enlaces Be—F, aún no hemos explicado la estructura del BeF_2.

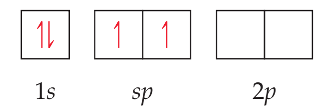
Podemos resolver este dilema "combinando" el orbital 2*s* con uno de los orbitales 2*p* para generar dos nuevos orbitales, como se muestra en la ▼ **FIGURA 9.15**. Al igual que los orbitales *p*, cada uno de los nuevos orbitales tiene dos lóbulos. Sin embargo, a diferencia de los orbitales *p*, uno de los lóbulos es mucho más grande que el otro. Los dos nuevos orbitales son idénticos en forma, pero sus lóbulos grandes apuntan en direcciones opuestas. Estos dos nuevos orbitales, que aparecen con código de color púrpura en la figura 9.15, son orbitales híbridos. Debido a que se ha hibridado un orbital *s* con un orbital *p*, llamamos a cada uno orbital híbrido *sp*. *De acuerdo con el modelo del enlace de valencia, un arreglo lineal de dominios de electrones implica una hibridación* sp.





▲ **FIGURA 9.15 Formación de orbitales híbridos *sp*.**

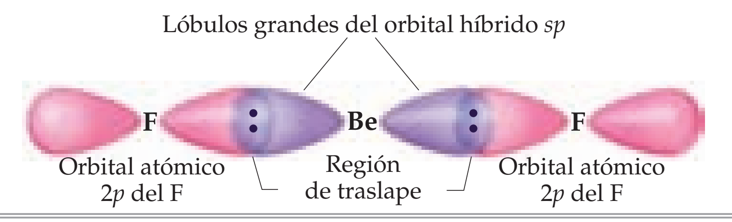
Para el átomo de Be, en BeF_2, escribimos el diagrama de orbitales para la formación de dos orbitales híbridos *sp* de la siguiente forma:



Los electrones de los orbitales híbridos *sp* pueden formar enlaces con los dos átomos de flúor (▼ **FIGURA 9.16**), porque los orbitales híbridos *sp* son equivalentes, pero apuntan en

IMAGINE

¿Por qué es razonable tener en cuenta solo los grandes lóbulos de los orbitales híbridos del Be al considerar el enlace al F?



◄ **FIGURA 9.16 Formación de dos enlaces equivalentes Be—F en BeF_2.**

direcciones opuestas. Los otros dos orbitales atómicos 2*p* del Be permanecen sin hibridar y están vacantes. Recuerde también que cada átomo de flúor tiene otros dos orbitales atómicos de valencia *p*, cada uno con un par de electrones de no enlace. Estos orbitales atómicos se omiten en la figura 9.16 para seguir el ejemplo más sencillo.


PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la orientación de los dos orbitales *p* sin hibridar en Be con respecto a los dos enlaces Be—F?

Orbitales híbridos sp^2 y sp^3

Siempre que combinamos cierto número de orbitales atómicos, obtenemos el mismo número de orbitales híbridos. Cada orbital híbrido es equivalente a los otros, pero todos apuntan en direcciones distintas. Entonces, la combinación de un orbital atómico 2*s* y uno 2*p* produce dos orbitales híbridos *sp* equivalentes que apuntan en direcciones opuestas (figura 9.15). Otras combinaciones de orbitales atómicos pueden hibridarse para obtener diferentes geometrías. Por ejemplo, en BF_3, al combinar el orbital 2*s* con dos orbitales 2*p* se obtienen tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes (▼ **FIGURA 9.17**).

Los tres orbitales híbridos sp^2 se encuentran en el mismo plano, separados 120° uno de otro, y se utilizan para formar tres enlaces equivalentes con los tres átomos de flúor, conduciendo a la geometría trigonal plana de BF_3. Observe que los orbitales 2*p* no llenos permanecen sin hibridar. En la sección 9.6, este orbital no hibridado será importante cuando expliquemos los enlaces dobles.

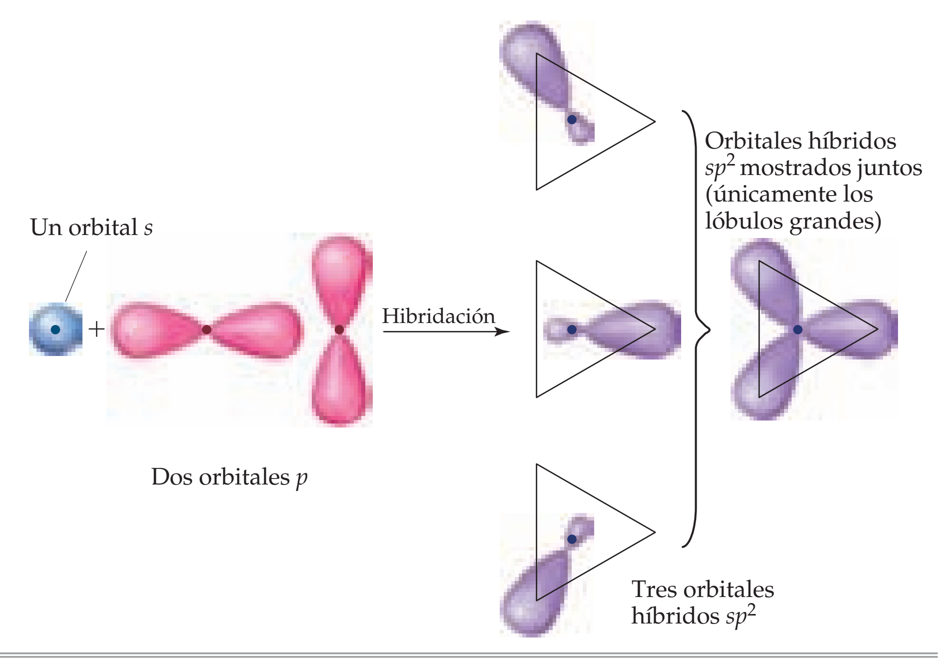

PIÉNSELO UN POCO

En un átomo con hibridación sp^2, ¿cuál es la orientación del orbital *p* no hibridado con respecto a los tres orbitales híbridos sp^2?

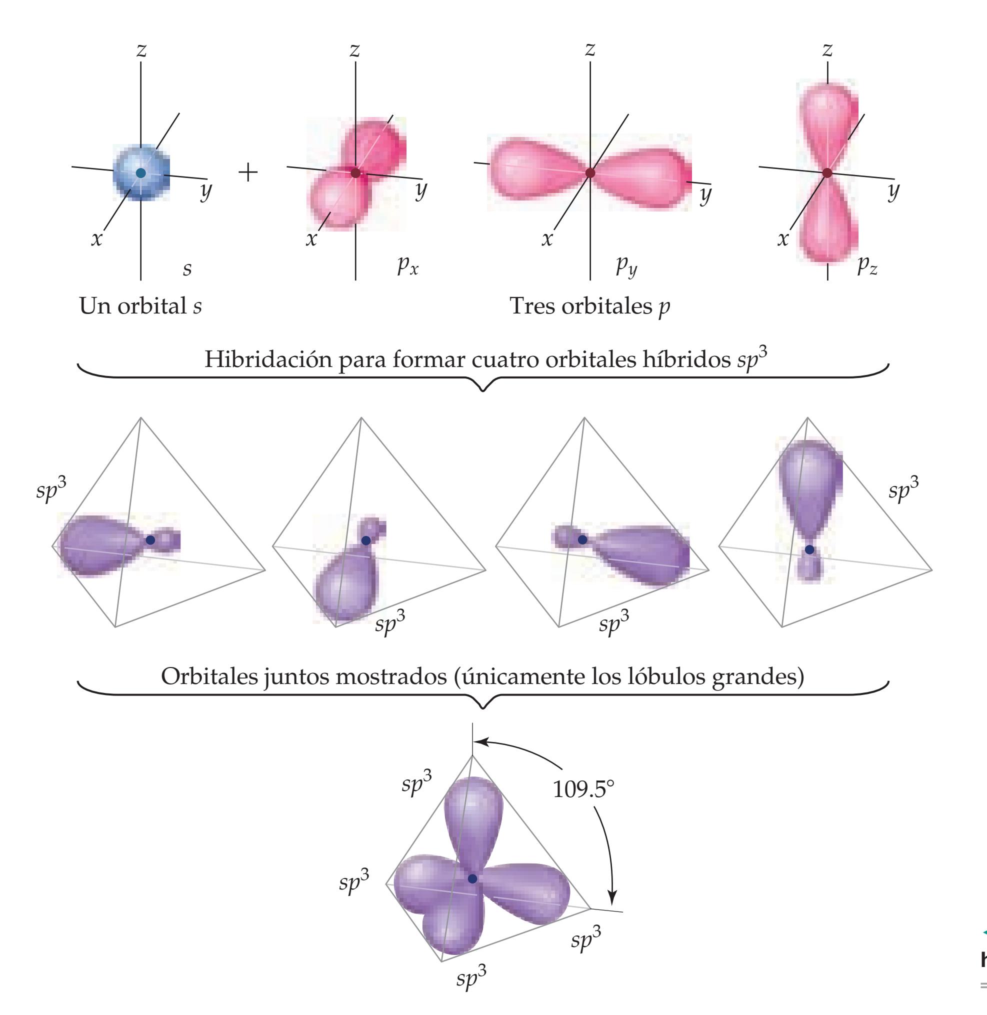
Un orbital *s* también puede combinarse con los tres orbitales *p* de la misma subcapa. Por ejemplo, el átomo de carbono en el CH_4 forma cuatro enlaces equivalentes con los cuatro átomos de hidrógeno. Visualizamos este proceso como el resultado de la combinación del orbital atómico 2*s* y los tres 2*p* del carbono, para formar cuatro orbitales híbridos sp^3


IMAGINE

¿Cuántos orbitales atómicos contribuyen a formar los tres orbitales híbridos sp^2?



► **FIGURA 9.17 Formación de orbitales híbridos sp^2.**



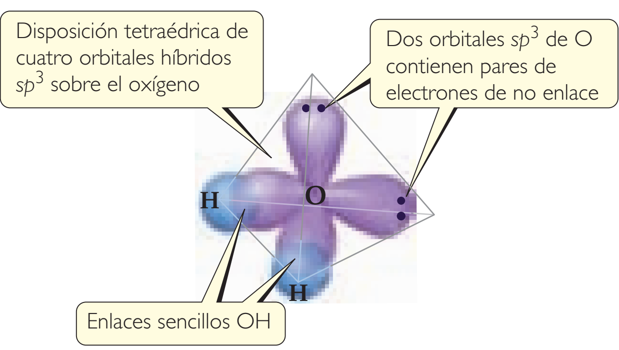
◄ **FIGURA 9.18 Formación de orbitales híbridos sp^3.**

equivalentes. Cada orbital híbrido sp^3 tiene un lóbulo grande que apunta hacia uno de los vértices de un tetraedro (▲ **FIGURA 9.18**). Estos orbitales híbridos pueden utilizarse para formar enlaces de dos electrones por traslape con los orbitales atómicos de otro átomo, como el H. Utilizando la teoría del enlace de valencia, podemos describir los enlaces del CH_4 como el traslape de cuatro orbitales híbridos sp^3 equivalentes del C con los orbitales 1*s* de los cuatro átomos de H para formar cuatro enlaces equivalentes.

El concepto de hibridación se utiliza de forma similar para describir los enlaces de moléculas que contienen pares de electrones de no enlace. Por ejemplo, en H_2O, la geometría del dominio de electrones alrededor del átomo central O es aproximada a la tetraédrica (► **FIGURA 9.19**). Entonces, los cuatro pares de electrones pueden visualizarse como si ocuparan orbitales híbridos sp^3. Dos de los orbitales híbridos contienen pares de electrones de no enlace, mientras que los otros dos se utilizan para formar enlaces con los átomos de hidrógeno.

Hasta ahora, nuestro análisis de hibridación se extiende solamente a elementos del periodo 2, específicamente de carbono, nitrógeno y oxígeno. Los elementos del periodo 3 y más allá introducen una nueva consideración porque en muchos de sus compuestos tienen más de un octeto de electrones en la capa de valencia, como vimos en la sección 9.2. ¿Cómo analizamos los enlaces en compuestos como PCl_5, SF_6 o BrF_5? El uso de orbitales *s* y *p* en el átomo central nos limita a cuatro orbitales híbridos; sin embargo, en estos compuestos el átomo central está implicado en el enlace de otros cinco o seis átomos.

Para estos elementos, el número de orbitales híbridos formados se podría aumentar mediante la inclusión de orbitales de valencia de la capa *d*. Por ejemplo, para explicar el enlace en SF_6 se podrían incluir dos orbitales 3*d* del azufre, además de los orbitales 3*s* y los tres orbitales 3*p*. Estos seis orbitales atómicos podrían hacer seis orbitales



▲ **FIGURA 9.19 Descripción del orbital híbrido de H_2O.**

híbridos, pero hay algo más implicado en la hibridación que el simple hecho de encontrar un conjunto de orbitales que apuntan en la dirección correcta; debemos considerar también sus energías. Los orbitales 3*d* del azufre se encuentran sustancialmente con mayor energía que los orbitales 3*s* y 3*p*. La cantidad de energía necesaria para formar los seis orbitales híbridos es mayor que la cantidad devuelta por la formación de enlaces con los seis átomos de flúor. Los cálculos teóricos parecen mostrar que los orbitales 3*d* del azufre no participan en un grado significativo en el enlace entre el azufre y los seis átomos de flúor.

El modelo de enlace de valencia que hemos desarrollado para los elementos del periodo 2 funciona bien para compuestos de elementos del periodo 3 siempre y cuando no tengan más de un octeto de electrones en los orbitales de valencia a su alrededor. Así, por ejemplo, es adecuado examinar el enlace en PF_3, o H_2Se en términos de híbridos de los orbitales *s* y *p* en el átomo central. Sin embargo, el modelo no resulta adecuado cuando hay más de un octeto de electrones sobre el átomo central. Entonces, ¿cómo hacemos para completar los enlaces en SF_6 y otros compuestos de los elementos del grupo principal donde el átomo central tiene más de un octeto de electrones de valencia? Para enfrentar esta pregunta desde el punto de vista de la teoría del enlace se necesita un tratamiento que va más allá del alcance de un libro de química general. Por fortuna, el modelo RPECV, aunque no explica el enlace de dichas moléculas, predice con precisión sus geometrías.

Este análisis señala el hecho importante de que los modelos en la ciencia no son reales, sino que son intentos de describir aspectos de la realidad que hemos sido capaces de medir, como las distancias de enlace, energías de enlace y geometrías moleculares, entre otras. Un modelo funciona bien hasta cierto punto, pero no más allá, como sucede con la idea de orbitales híbridos. El modelo de orbital híbrido para elementos del periodo 2 ha demostrado ser muy útil y es una parte esencial de cualquier análisis moderno del enlace y la geometría molecular en química orgánica. Sin embargo, cuando se trata de sustancias como el SF_6, nos encontramos con las limitaciones del modelo.

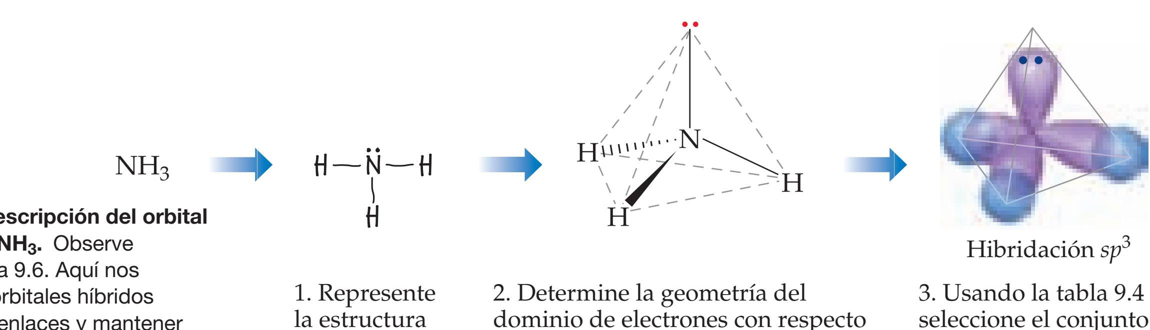
Resumen de orbitales híbridos

En general, los orbitales híbridos ofrecen un modelo conveniente para utilizar la teoría del enlace de valencia con la finalidad de describir los enlaces covalentes de las moléculas con geometrías que coinciden con las geometrías de dominio de electrones, predichas por el modelo RPECV. El concepto de orbitales híbridos tiene un valor de predicción limitado. Sin embargo, cuando conocemos la geometría de dominio de electrones, podemos emplear la hibridación para describir los orbitales atómicos utilizados por el átomo central para formar enlaces.

Los siguientes pasos nos permiten predecir los orbitales híbridos utilizados por un átomo al enlazarse:

1. Represente la *estructura de Lewis* para la molécula o el ion.
2. Utilice el *modelo RPECV* para determinar la geometría del dominio de electrones alrededor del átomo central.
3. Especifique los *orbitales híbridos* necesarios para acomodar los pares de electrones de acuerdo con su arreglo geométrico (▶ **TABLA 9.4**).

Estos pasos se ilustran en la ▼ **FIGURA 9.20**, que muestra cómo se determina la hibridación empleada por el N en NH_3.



▶ **FIGURA 9.20 Descripción del orbital híbrido de enlace en NH_3.** Observe y compare con la figura 9.6. Aquí nos concentramos en los orbitales híbridos utilizados para formar enlaces y mantener los pares de electrones de no enlace.

TABLA 9.4 • Arreglos geométricos característicos de los conjuntos de orbitales híbridos

Conjunto de orbitales atómicos	Conjunto de orbitales híbridos	Geometría	Ejemplos
s,p	Dos *sp*	180° Lineal	BeF_2, $HgCl_2$
s,p,p	Tres sp^2	120° Trigonal plana	BF_3, SO_3
s,p,p,p	Cuatro sp^3	109.5° Tetraédrica	CH_4, NH_3, H_2O, NH_4^+

EJERCICIO RESUELTO 9.5 **Hibridación**

Indique la hibridación de los orbitales empleados por el átomo central de NH_2^-.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos da la fórmula química para un anión poliatómico y se nos pide que describamos el tipo de orbitales híbridos que rodean al átomo central.

Estrategia Para determinar los orbitales híbridos de un átomo central, debemos conocer la geometría de dominio de electrones alrededor del átomo. Por lo tanto, primero dibujamos la estructura de Lewis para determinar el número de dominios de electrones alrededor del átomo central. La hibridación corresponde al número y la geometría del dominio de electrones alrededor del átomo central, de acuerdo con lo que predice el modelo RPECV.

Solución La estructura de Lewis es

$$[\mathrm{H{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}{:}H}]^-$$

Como hay cuatro dominios de electrones alrededor del N, la geometría del dominio de electrones es tetraédrica. La hibridación que da una geometría de dominio de electrones tetraédrica es la sp^3 (tabla 9.4). Dos de los orbitales híbridos sp^3 contienen pares de electrones de no enlace, y los otros dos se utilizan para formar los enlaces con los átomos de hidrógeno.

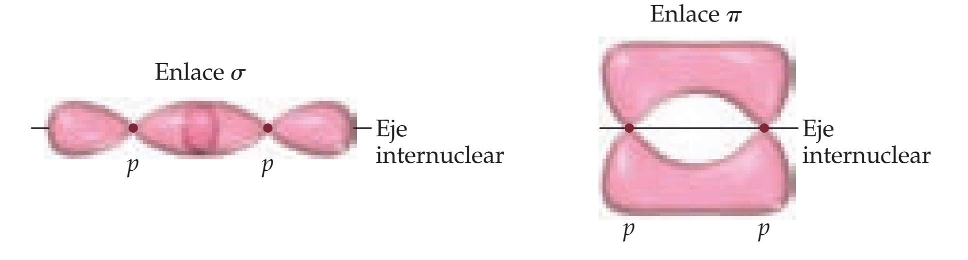
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga la geometría de dominio de electrones y la hibridación del átomo central de SO_3^{2-}.

Respuesta: tetraédrica, sp^3

9.6 ENLACES MÚLTIPLES

En los enlaces covalentes que hemos considerado hasta ahora, la densidad electrónica está concentrada a lo largo de la línea que conecta a los núcleos (el *eje internuclear*). En otras palabras, la línea que une a los dos núcleos pasa a través del centro de la región de traslape. Estos enlaces se conocen como **enlaces sigma** (σ). El traslape de dos orbitales *s* en H_2, el traslape de un orbital *s* y un *p* en HCl, el traslape de dos orbitales *p* en Cl_2 (se muestran en la

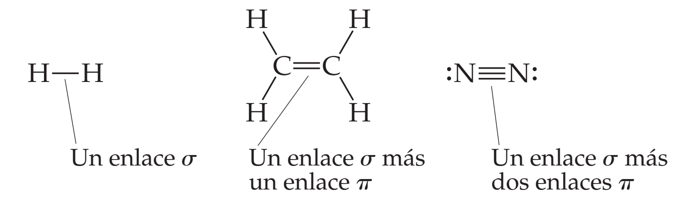


▶ **FIGURA 9.21 Comparación de un enlace σ y un enlace π.** Observe que las dos regiones de traslape en el enlace π, arriba y abajo del eje internuclear, constituyen un *solo* enlace π.

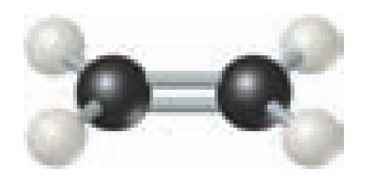
figura 9.13) y el traslape de un orbital *p* con un orbital híbrido *sp* en el BeF_2 (figura 9.16) son todos enlaces σ.

Para describir los enlaces múltiples debemos considerar un segundo tipo de enlace, el cual resulta del traslape entre dos orbitales *p* orientados perpendicularmente al eje internuclear (▲ **FIGURA 9.21**). Este traslape lateral de los orbitales *p* produce un **enlace pi (π)**, un enlace covalente en el que las regiones de traslape se encuentran arriba y abajo del eje internuclear. A diferencia del enlace σ, en un enlace π la densidad electrónica no está concentrada en el eje internuclear. Aunque no es evidente en la figura 9.21, la orientación lateral de los orbitales *p* en un enlace π hace más débil el traslape. Como resultado, los enlaces π son generalmente más débiles que los enlaces σ.

En casi todos los casos, los enlaces sencillos son enlaces σ. Un enlace doble consiste en un enlace σ y un enlace π, y un enlace triple consta de un enlace σ y dos enlaces π:



Para ver cómo se utilizan estos conceptos, considere al etileno (C_2H_4), el cual posee un enlace doble C═C. Como se ilustra en el modelo de esferas y barras de la ◀ **FIGURA 9.22**, los tres ángulos de enlace alrededor de cada carbono son de aproximadamente 120°, lo que sugiere que cada átomo de carbono utiliza orbitales híbridos sp^2 (figura 9.17) para formar enlaces σ con el otro carbono y con dos hidrógenos. Debido a que el carbono tiene cuatro electrones de valencia, después de la hibridación sp^2 un electrón de cada uno de los átomos de carbono permanece en el orbital 2*p no hibridado*, que es directamente perpendicular al plano que contiene a los tres orbitales híbridos sp^2.



▲ **FIGURA 9.22 Geometría molecular trigonal plana del etileno.** El doble enlace está formado de un enlace C—C σ, y un enlace C—C π.

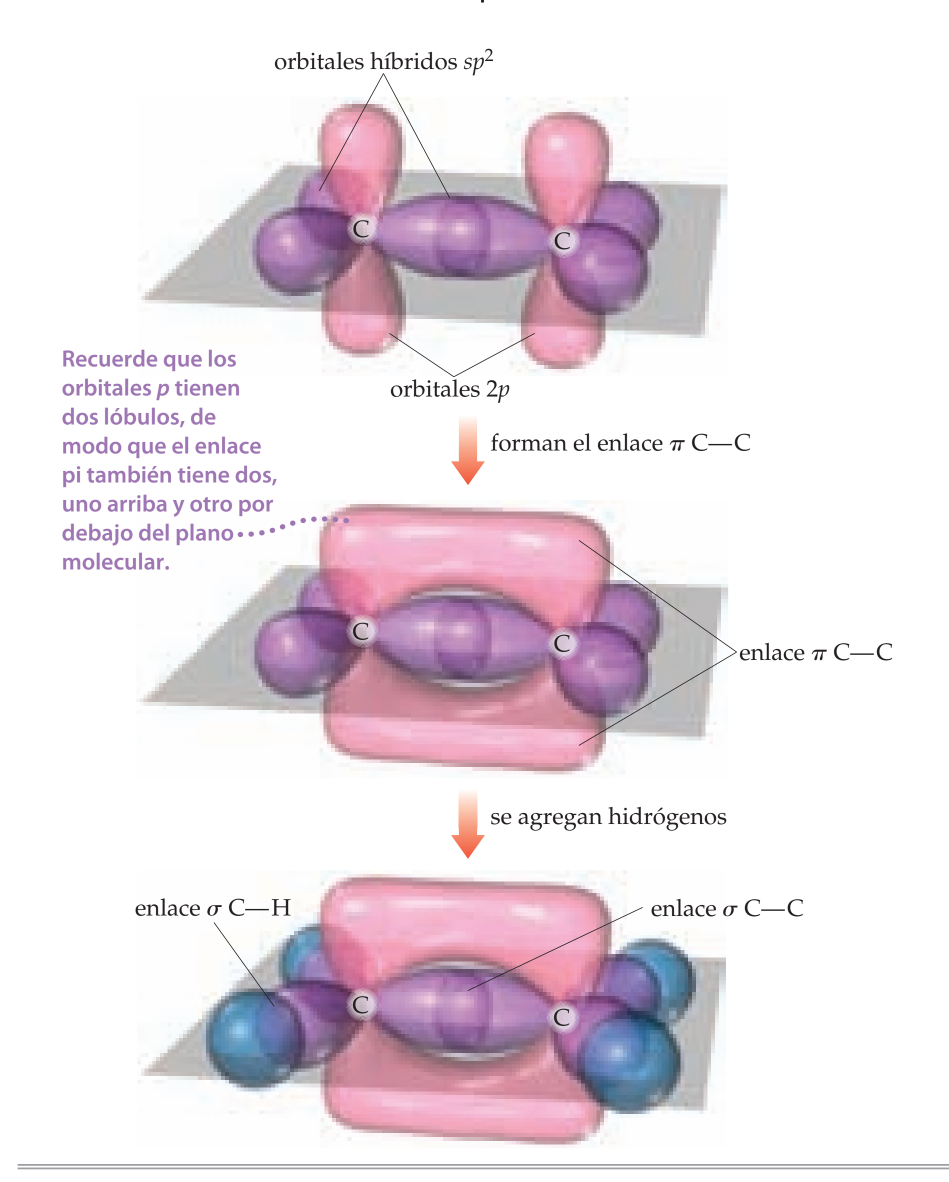
Cada orbital híbrido sp^2 de un átomo de carbono contiene un electrón. La ▶ **FIGURA 9.23** muestra cómo los enlaces σ C—H se forman mediante el traslape de los orbitales híbridos sp^2 del C, con los orbitales 1*s* de cada átomo de H. Utilizamos ocho electrones para formar los cuatro enlaces C—H. El enlace σ C—H se forma mediante el traslape de dos orbitales híbridos sp^2, uno en cada átomo de carbono, y requiere dos electrones más. Entonces, diez de los 12 electrones de valencia de la molécula C_2H_4 se utilizan para formar cinco enlaces σ.

Los dos electrones de valencia restantes residen en los orbitales 2*p* no hibridados, un electrón en cada átomo de carbono. Estos dos orbitales 2*p* pueden traslaparse entre sí de forma lateral, como se muestra en la figura 9.23. La densidad electrónica resultante se concentra arriba y abajo del eje del enlace C—C, lo que significa que se trata de un enlace π (figura 9.21). Por lo tanto, el enlace doble C═C del etileno consiste en un enlace σ y un enlace π. Debe considerar un punto alrededor de los orbitales *p* de carbono que forman el enlace π. Se deduce de la figura 9.21 que los orbitales *p* de los dos carbonos no se traslapan lo suficiente para formar un enlace π. El problema es que no podemos demostrar el verdadero alcance del traslape en el dibujo sin ocultar otros aspectos de la figura. Aunque se produce el enlace π de los orbitales *p*, como se ha señalado anteriormente, los enlaces π por lo general son más débiles que los enlaces σ.

Aunque de manera experimental no podemos observar directamente un enlace π (todo lo que podemos observar son las posiciones de los átomos), la estructura del etileno ofrece una gran evidencia de su presencia. Primero, la longitud del enlace C—C en el etileno (1.34 Å) es mucho más corta que en compuestos con enlaces sencillos C—C (1.54 Å), lo que es congruente con la presencia de un enlace doble más fuerte C═C. Segundo, los seis átomos del C_2H_4 se encuentran en el mismo plano. Los orbitales 2*p* que forman el enlace π pueden lograr

IMAGINE

¿Por qué es importante que los orbitales híbridos sp^2 de los dos átomos de carbono se encuentren en el mismo plano?



◄ **FIGURA 9.23 Estructura orbital del etileno.**

un buen traslape solo cuando los dos fragmentos CH_2 se encuentran en el mismo plano. Si no estuviera presente el enlace π, no habría razón alguna para que los dos fragmentos de CH_2 del etileno estuvieran en el mismo plano. Como los enlaces π requieren que partes de una molécula sean planas, pueden provocar rigidez en las moléculas.



PIÉNSELO UN POCO

La molécula llamada *diacina* tiene la fórmula N_2H_2, y la estructura de Lewis

$$H-\ddot{N}=\ddot{N}-H$$

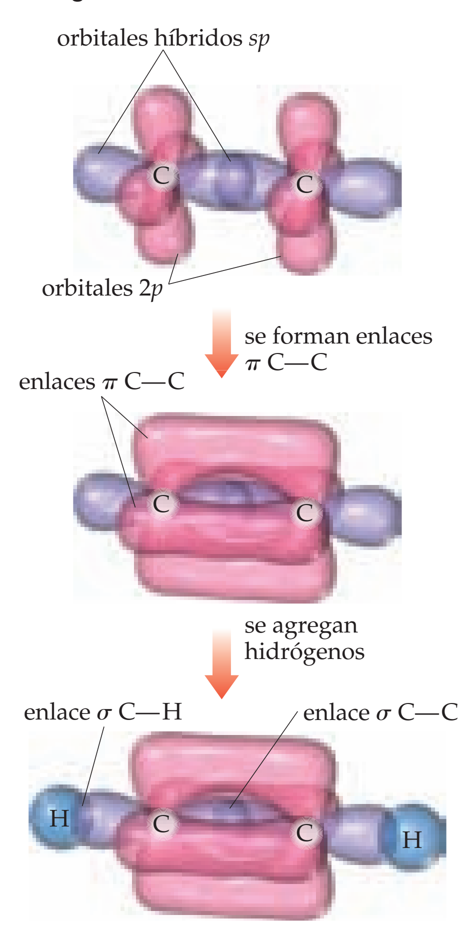
¿Esperaría que la diacina fuera una molécula lineal (los cuatro átomos en la misma línea)? Si no es así, ¿esperaría que la molécula fuera plana (los cuatro átomos en el mismo plano)?

Los enlaces triples también se explican utilizando orbitales híbridos. Por ejemplo, el acetileno (C_2H_2) es una molécula lineal que contiene un enlace triple: $H-C\equiv C-H$. La geometría lineal sugiere que cada átomo de carbono utiliza orbitales híbridos *sp* para formar enlaces σ con el otro carbono y un hidrógeno. Entonces, cada átomo de carbono tiene dos



IMAGINE

Con base en los modelos de enlace en el etileno y el acetileno, ¿qué molécula debería tener la mayor energía de enlace carbono-carbono?



▲ **FIGURA 9.24 Formación de dos enlaces π en el acetileno, C_2H_2.**

orbitales 2*p* no hibridados con ángulos rectos entre sí y entre el eje del conjunto de orbitales híbridos *sp* (◄ **FIGURA 9.24**). Estos orbitales *p* se traslapan para formar un par de enlaces π. Por lo tanto, el enlace triple del acetileno consiste en un enlace σ y dos enlaces π.

Aunque es posible formar enlaces π a partir de orbitales *d*, los únicos enlaces π que consideraremos son los formados por el traslape de orbitales *p*. Los enlaces π pueden formarse solo si hay orbitales *p* no hibridados en los átomos enlazados. Por ello, los átomos que tienen hibridaciones *sp* o sp^2 pueden formar enlaces π. Además, los enlaces dobles y triples (y por lo tanto los enlaces π) son más comunes en moléculas formadas por átomos pequeños del periodo 2, especialmente C, N y O. Los átomos más grandes, como el S, P y Si, forman enlaces π con menos facilidad.

EJERCICIO RESUELTO 9.6 Descripción de los enlaces σ y π de una molécula

El formaldehído tiene la estructura de Lewis

```
H
 \
  C=Ö:
 /
H
```

Describa cómo se forman los enlaces del formaldehído en términos de los traslapes de orbitales híbridos y no hibridados.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide describir los enlaces del formaldehído en términos de traslapes de orbitales.

Estrategia Los enlaces sencillos son σ, y los dobles consisten en un enlace σ y un π. La manera en que se forman estos enlaces se deduce de la geometría de la molécula, la cual predecimos utilizando el modelo RPECV.

Solución El átomo de C tiene tres dominios de electrones a su alrededor, lo cual sugiere una geometría trigonal plana con ángulos de enlace cercanos a 120°. Esta geometría implica orbitales híbridos sp^2 del C (tabla 9.4). Estos híbridos se utilizan para formar los dos enlaces σ C—H y un enlace σ C—O con el C. Queda un orbital 2*p* no híbrido del carbono, perpendicular al plano de los tres híbridos sp^2.

El átomo de O también tiene tres dominios de electrones a su alrededor, por lo que supondremos también una hibridación sp^2. Uno de estos orbitales híbridos participa en el enlace σ C—O mientras que los otros dos híbridos contienen los dos pares de electrones de no enlace del átomo de O. Por lo tanto, al igual que el átomo de C, el átomo de O tiene un orbital 2*p* no hibridado, perpendicular al plano de la molécula. Estos dos orbitales se traslapan para formar un enlace π C—O (▼ **FIGURA 9.25**).

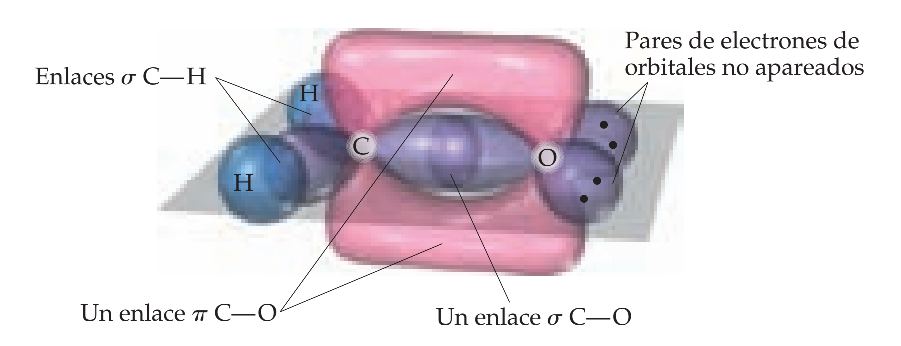
EJERCICIO DE PRÁCTICA

***a*)** Prediga los ángulos de enlace alrededor de cada átomo de carbono en el acetonitrilo:

```
    H
    |
H—C—C≡N:
    |
    H
```

***b*)** Describa la hibridación en cada uno de los átomos de carbono y ***c*)** determine el número total de enlaces σ y π de la molécula.

Respuestas: ***a*)** aproximadamente 109° alrededor del C izquierdo y 180° alrededor del C derecho; ***b*)** sp^3, *sp*; ***c*)** cinco enlaces σ y dos enlaces π



► **FIGURA 9.25 Formación de los enlaces σ y π del formaldehído, H_2CO.**

Estructuras de resonancia, deslocalización y enlaces π

En las moléculas que hemos explicado hasta el momento en esta sección, los electrones de enlace están *localizados*. Con esto queremos decir que los electrones σ y π están asociados totalmente con los dos átomos que forman el enlace. Sin embargo, en muchas moléculas, no podemos describir en forma adecuada los enlaces como si estuvieran completamente localizados. Esta situación se presenta sobre todo en moléculas que tienen dos o más estructuras de resonancia que implican enlaces π.

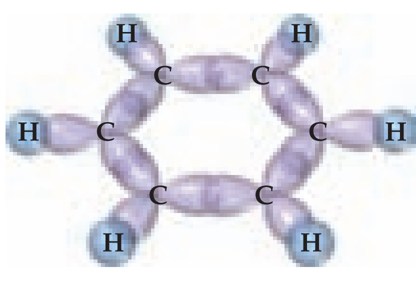
Una molécula que no puede describirse con enlaces localizados π es el benceno (C_6H_6), el cual tiene dos estructuras de resonancia: (Sección 8.6)



Para describir los enlaces del benceno utilizando orbitales híbridos, primero elegimos un esquema de hibridación congruente con la geometría de la molécula. Debido a que cada átomo de carbono está rodeado por tres átomos con ángulos de 120°, el conjunto adecuado de híbridos es el sp^2. Se forman seis enlaces C—C σ y seis enlaces C—H σ localizados a partir de los orbitales híbridos sp^2, como se muestra en la ▼ **FIGURA 9.26*a***). Esto deja un orbital 2*p* en cada carbono, orientado perpendicularmente al plano de la molécula. Esta situación es muy similar a la del etileno, excepto que ahora tenemos seis orbitales 2*p* del carbono distribuidos en un anillo [figura 9.26*b*)]. Cada uno de los orbitales 2*p* no hibridados es ocupado por un electrón, lo que da un total de seis electrones para aportarlos en la formación de los enlaces π.

IMAGINE

¿Cuáles son los dos tipos de enlaces σ encontrados en el benceno?

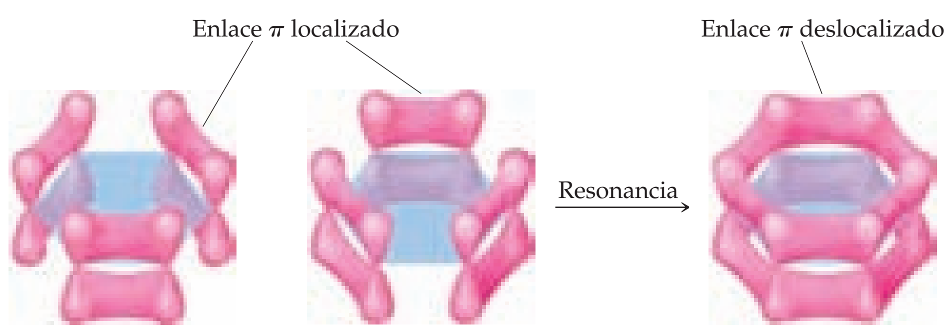



a) Enlaces σ


b) Orbitales atómicos 2*p*

◀ **FIGURA 9.26 Redes de enlaces σ y π en el benceno, C_6H_6.** *a*) La estructura del enlace σ. *b*) Los enlaces π son formados del traslape de orbitales 2*p* no hibridados en los seis átomos de carbono.

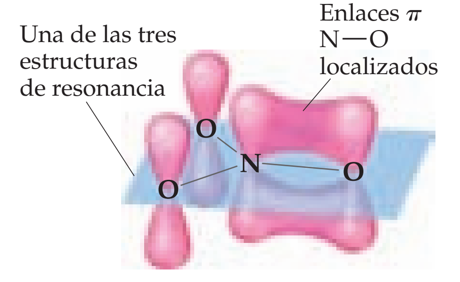
Podríamos visualizar el uso de los orbitales 2*p* no hibridados del benceno para formar los tres enlaces π localizados. Como muestra la ▼ **FIGURA 9.27**, hay dos formas equivalentes de formar estos enlaces localizados, y cada una corresponde a una de las estructuras de resonancia. Sin embargo, una representación que refleja *ambas* estructuras de resonancia tiene los seis electrones π "distribuidos" entre los seis átomos de carbono, como se muestra en la figura 9.27 a la derecha. Observe cómo esta figura corresponde al dibujo de un círculo dentro de un hexágono que con frecuencia utilizamos para representar al benceno. Este modelo conduce a la descripción de cada enlace carbono-carbono como si tuviera longitudes de enlace idénticas, las cuales se encuentran entre la longitud de un enlace sencillo C—C (1.54 Å) y la longitud de un enlace doble C═C (1.34 Å). Esta predicción es congruente con las longitudes de enlace observadas en el benceno (1.40 Å).

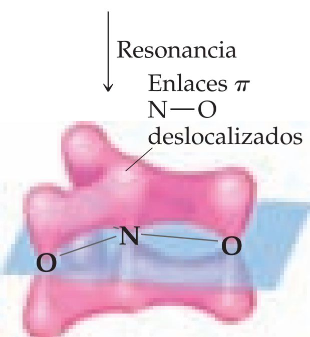


◀ **FIGURA 9.27 Enlaces π deslocalizados en el benceno.**

Como no podemos describir los enlaces π del benceno como enlaces de pares de electrones individuales entre átomos vecinos, decimos que los enlaces π están **deslocalizados** entre los seis átomos de carbono. La deslocalización de los electrones en sus enlaces π da al benceno una estabilidad especial. La deslocalización de los enlaces π también es responsable del color de muchas moléculas orgánicas. Un punto final que es importante recordar acerca de los enlaces π deslocalizados es la restricción que imponen en la geometría de una molécula. Para un traslape óptimo de los orbitales p no hibridados, todos los átomos implicados en la red de enlaces π deslocalizados deben estar en el mismo plano. Esta restricción imparte cierta rigidez en la molécula, ausente en moléculas que solo contienen enlaces σ (véase la sección "La química y la vida", sobre el tema de la vista).

Si toma un curso de química orgánica, verá muchos ejemplos de cómo la deslocalización de los electrones influye en las propiedades de las moléculas orgánicas.





▲ **FIGURA 9.28 Enlaces π del NO_3^- localizados y deslocalizados.**

EJERCICIO RESUELTO 9.7 Enlaces deslocalizados

Describa los enlaces del ion nitrato, NO_3^-. ¿Este ion tiene enlaces π deslocalizados?

SOLUCIÓN

Análisis Dada la fórmula química de un anión poliatómico, se nos pide describir sus enlaces y determinar si el ion tiene enlaces π deslocalizados.

Estrategia Nuestro primer paso para describir los enlaces de NO_3^- es construir estructuras de Lewis. Múltiples estructuras de resonancia que implican la colocación de enlaces dobles en diferentes posiciones sugieren que el componente π de los enlaces dobles está deslocalizado.

Solución En la sección 8.6 vimos que NO_3^- tiene tres estructuras de resonancia:

En cada estructura, la geometría del dominio de electrones del nitrógeno es trigonal plana, lo que implica una hibridación sp^2 del átomo de N. Los orbitales híbridos sp^2 se utilizan para formar los tres enlaces N—O σ que están presentes en cada una de las estructuras de resonancia.

El orbital $2p$ no hibridado del átomo de N puede utilizarse para formar enlaces π. Para cualquiera de las tres estructuras de resonancia mostradas, podríamos imaginar un solo enlace N—O π localizado, formado por el traslape del orbital $2p$ no hibridado del N y un orbital $2p$ de uno de los átomos de O, como se muestra en la ◄ **FIGURA 9.28**. Sin embargo, como cada estructura de resonancia contribuye igualmente a la estructura observada del NO_3^-, representamos el enlace π como deslocalizado sobre los tres enlaces N—O como vemos en la figura.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de las siguientes moléculas o iones presentará enlaces deslocalizados: SO_3, SO_3^{2-}, H_2CO, O_3, NH_4^+?

Respuesta: SO_3 y O_3, según indica la presencia de dos o más estructuras de resonancia que implican enlaces π para cada una de estas moléculas.

Conclusiones generales

Con base en los ejemplos que hemos visto, podemos obtener algunas conclusiones provechosas para utilizar orbitales híbridos en la descripción de estructuras moleculares:

1. Cada par de átomos unidos comparte uno o más pares de electrones. Las rectas que trazamos en las estructuras de Lewis representan dos electrones cada una. En cada enlace al menos un par de electrones se localiza en el espacio entre los átomos en un enlace σ. El conjunto adecuado de orbitales híbridos utilizados para formar los enlaces σ entre un átomo y sus vecinos está determinado por la geometría observada de la molécula. La correlación entre el conjunto de orbitales híbridos y la geometría sobre un átomo se presenta en la tabla 9.4.
2. Los electrones en enlaces σ se localizan en la región entre dos átomos enlazados y no hacen una contribución significativa a los enlaces entre otros dos átomos.
3. Cuando los átomos comparten más de un par de electrones, se utiliza un par para formar un enlace σ; los pares adicionales forman enlaces π. Los centros de la densidad de carga en el enlace π se encuentran por encima y por debajo del eje internuclear.

4. Las moléculas con dos o más estructuras de resonancia pueden tener enlaces π que se extienden sobre más de dos átomos enlazados. Se dice que los electrones en enlaces π que se extienden a lo largo de más de dos átomos están "deslocalizados".

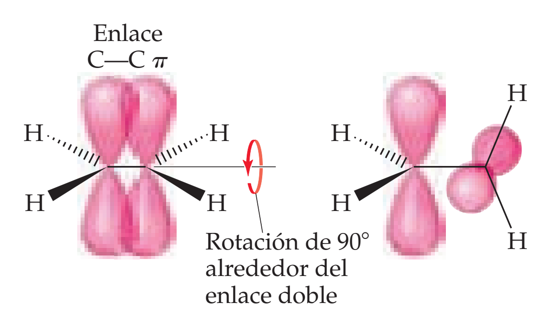
LA QUÍMICA Y LA VIDA

LA QUÍMICA DE LA VISTA

La vista comienza cuando incide luz en la lente del ojo sobre la retina, la capa de células que reviste el interior del globo ocular. La retina contiene células *fotorreceptoras* llamadas bastones y conos (▼ **FIGURA 9.29**). Los bastones son sensibles a la luz tenue y se utilizan en la visión nocturna. Los conos son sensibles a los colores. Las puntas de los bastones y los conos contienen una molécula llamada *rodopsina*, que consiste de una proteína llamada *opsina*, unida a un pigmento de color púrpura rojizo llamado *retinal*. Los cambios estructurales alrededor de un enlace doble de la parte retinal de la molécula desencadenan una serie de reacciones químicas que hacen posible la visión.

Sabemos que los enlaces dobles entre los átomos son más fuertes que los enlaces sencillos entre los mismos átomos, pero nuestros recientes análisis nos permiten apreciar otro aspecto de los enlaces dobles: la rigidez interna que producen en las moléculas.

Imagine un grupo—CH_2 girando en el etileno respecto a otro grupo—CH_2, como se muestra en la ▶ **FIGURA 9.30**. Esta rotación destruye el traslape de los orbitales *p* y rompe el enlace π, un proceso que requiere una energía considerable. Entonces, la presencia de un enlace doble restringe la rotación de los enlaces de una molécula. En contraste, las moléculas pueden girar casi libremente alrededor del eje de enlace en los enlaces sencillos (σ), ya que este movimiento no tiene efecto alguno sobre el traslape de los orbitales de un enlace σ. Esta rotación permite a las moléculas con enlaces sencillos torcerse y plegarse casi como si sus átomos estuvieran unidos con pernos.

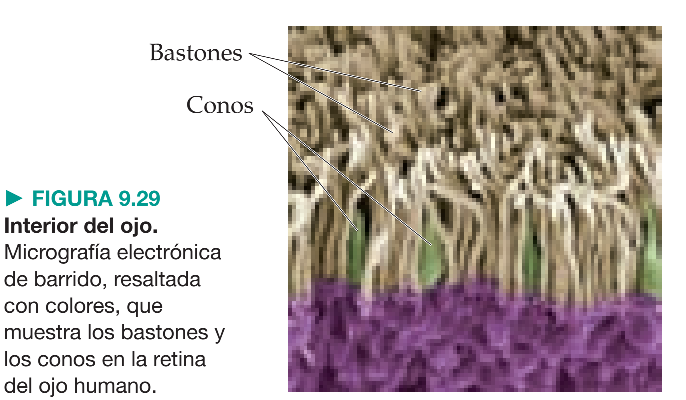


▲ **FIGURA 9.30 La rotación alrededor del enlace doble carbono-carbono en el etileno rompe el enlace π.**

Nuestra vista depende de la rigidez de los enlaces dobles del retinal. En su forma normal, el retinal se mantiene rígido por sus enlaces dobles. La luz que entra al ojo es absorbida por la rodopsina, y la energía se utiliza para romper la parte del enlace π del enlace doble que se muestra en rojo en la ▼ **FIGURA 9.31**. Entonces la molécula gira alrededor de este enlace, cambiando su geometría. El retinal se separa de la opsina, y desencadena las reacciones que producen un impulso nervioso que el cerebro interpreta como la sensación de ver. Se necesitan solo cinco moléculas muy cercanas entre sí para producir la sensación de ver, y solo cinco fotones de luz para estimular al ojo.

El retinal poco a poco regresa a su forma original y se vuelve a unir a la opsina. La lentitud de este proceso nos ayuda a explicar por qué la luz intensa ocasiona ceguera temporal. La luz ocasiona que todo el retinal se separe de la opsina, de tal manera que no quedan más moléculas que absorban la luz.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 9.108 y 9.112



▶ **FIGURA 9.29 Interior del ojo.** Micrografía electrónica de barrido, resaltada con colores, que muestra los bastones y los conos en la retina del ojo humano.

Rotación de 180° sobre este enlace cuando la luz es absorbida

H_3C CH_3 H CH_3 H H CH_3 H H H_3C H H Opsina

Luz

H_3C CH_3 H CH_3 H CH_3 H Opsina CH_3 H H H H

Retinal

▲ **FIGURA 9.31 Molécula de rodopsina, base química de la vista.** Cuando la rodopsina absorbe luz visible, el componente π del enlace doble que se muestra en rojo se rompe y permite la rotación que produce un cambio en la geometría molecular antes de que el enlace π se forme de nuevo.

PIÉNSELO UN POCO

Cuando dos átomos están unidos por un enlace triple, ¿cuál es la hibridación de los orbitales que conforman el enlace σ componente del enlace?

9.7 ORBITALES MOLECULARES

La teoría del enlace de valencia y los orbitales híbridos nos permiten pasar de una forma sencilla de las estructuras de Lewis a una racionalización de las geometrías de las moléculas observadas, en términos de orbitales atómicos. Sin embargo, el modelo del enlace de valencia no explica todos los aspectos de los enlaces. Por ejemplo, no puede describir los estados excitados de las moléculas, los cuales debemos comprender para explicar cómo es que las moléculas absorben luz, lo que les da color.

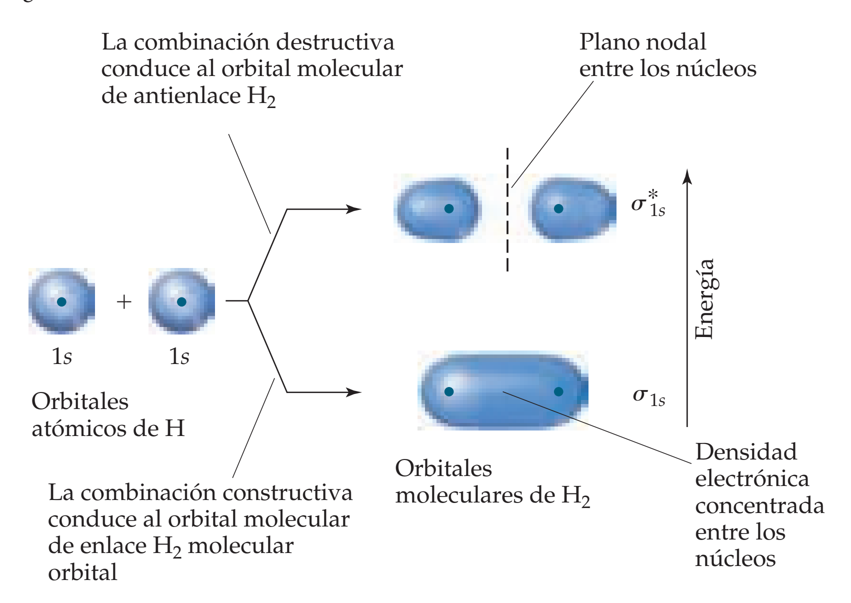
Algunos aspectos de los enlaces se explican mejor a través de un modelo más complejo, la **teoría del orbital molecular**. En el capítulo 6 vimos que los electrones de los átomos pueden describirse como funciones de onda, las cuales llamamos orbitales atómicos. De forma similar, la teoría del orbital molecular describe los electrones de las moléculas utilizando funciones de onda específicas llamadas **orbitales moleculares** (**OM**).

Los orbitales moleculares presentan muchas de las mismas características de los orbitales atómicos. Por ejemplo, un OM puede contener un máximo de dos electrones (con espines opuestos) y tiene una energía definida; además, podemos visualizar su distribución de densidad electrónica utilizando una representación de contorno, como lo hicimos cuando explicamos los orbitales atómicos. Sin embargo, a diferencia de los orbitales atómicos, los OM están asociados con la molécula entera, no con un solo átomo.

Molécula de hidrógeno

Comenzaremos nuestro estudio de la teoría de OM con la molécula de hidrógeno, H_2. *Siempre que se traslapan dos orbitales atómicos, se forman dos orbitales moleculares*. Así, el traslape de los orbitales 1*s* de los dos átomos de hidrógeno para formar H_2 produce dos OM (▼ **FIGURA 9.32**). Un OM se forma sumando las funciones de onda para los dos orbitales 1*s*. Nos referimos a esto como *combinación constructiva*. La energía del OM resultante es menor que la energía de los dos orbitales atómicos de los cuales se formó, a lo cual se conoce como **orbital molecular de enlace.**

El otro OM se forma mediante la combinación de los dos orbitales atómicos de manera tal que la densidad electrónica sea más o menos eliminada en la región central donde los dos orbitales se traslapan. Nos referimos a esto como *combinación destructiva*. El proceso se describe con más detalle en este capítulo en la sección "Una mirada de cerca"; de momento, no necesitamos preocuparnos por entender la formación del enlace del orbital molecular. La energía resultante del OM, referido como el **orbital molecular de antienlace**, es mayor que la energía del orbital atómico.



▶ **FIGURA 9.32 Los dos orbitales moleculares de H_2, un OM de enlace y otro de antienlace.**

Como se muestra en la figura 9.32, en el OM de enlace, la densidad electrónica está concentrada en la región entre los dos núcleos. Esta forma de salchicha del OM resulta de la suma de dos orbitales atómicos de tal forma que las funciones de onda de los orbitales atómicos se combinan en la región entre los dos núcleos. Como un electrón de OM es atraído por ambos núcleos, el electrón es más estable (tiene menor energía) que cuando está en el orbital atómico 1*s* de un átomo de hidrógeno aislado. Además, como este OM de enlace concentra la densidad electrónica entre los núcleos, mantiene unidos a los átomos en un enlace covalente.

En cambio, el OM de antienlace tiene muy poca densidad electrónica entre los núcleos. Los orbitales atómicos tienen funciones que se eliminan entre sí en esta región, dejando la mayor densidad electrónica en los lados opuestos de los dos núcleos. Así, este OM excluye a los electrones de la región precisa en la que se debe formar un enlace. Los orbitales de antienlace invariablemente tienen un plano nodal en la región entre los núcleos, donde la densidad electrónica es igual a cero. (El plano nodal se muestra como una línea discontinua en la figura 9.32 y en las figuras subsiguientes). Un electrón en un OM de antienlace es repelido de la región de enlace y por lo tanto, es menos estable (tiene mayor energía) que cuando está en el orbital atómico 1*s* de un átomo de hidrógeno.

Observe en la figura 9.32 que la densidad electrónica tanto en el OM de enlace como en el OM de antienlace de H_2 se centra alrededor del eje internuclear. Los OM de este tipo se conocen como **orbitales moleculares sigma** (σ) (por la analogía con los enlaces σ). El OM de enlace sigma del H_2 se denota como σ_{1s}; el subíndice indica que el OM se forma a partir de dos orbitales 1*s*. El OM de antienlace sigma del H_2 se denota como σ^{*}_{1s} ; el asterisco denota que el OM es de antienlace.

Las energías relativas de dos orbitales atómicos 1s y los orbitales moleculares formados a partir de ellos están representados por un **diagrama de niveles de energía** (también llamado **diagrama de orbitales moleculares**). Estos diagramas muestran a los orbitales atómicos que interactúan a la izquierda y a la derecha, y los OM en el centro, como se observa en la ▼ **FIGURA 9.33**. Al igual que los orbitales atómicos, cada OM puede acomodar dos electrones con sus espines apareados (principio de exclusión de Pauli). (Sección 6.7)

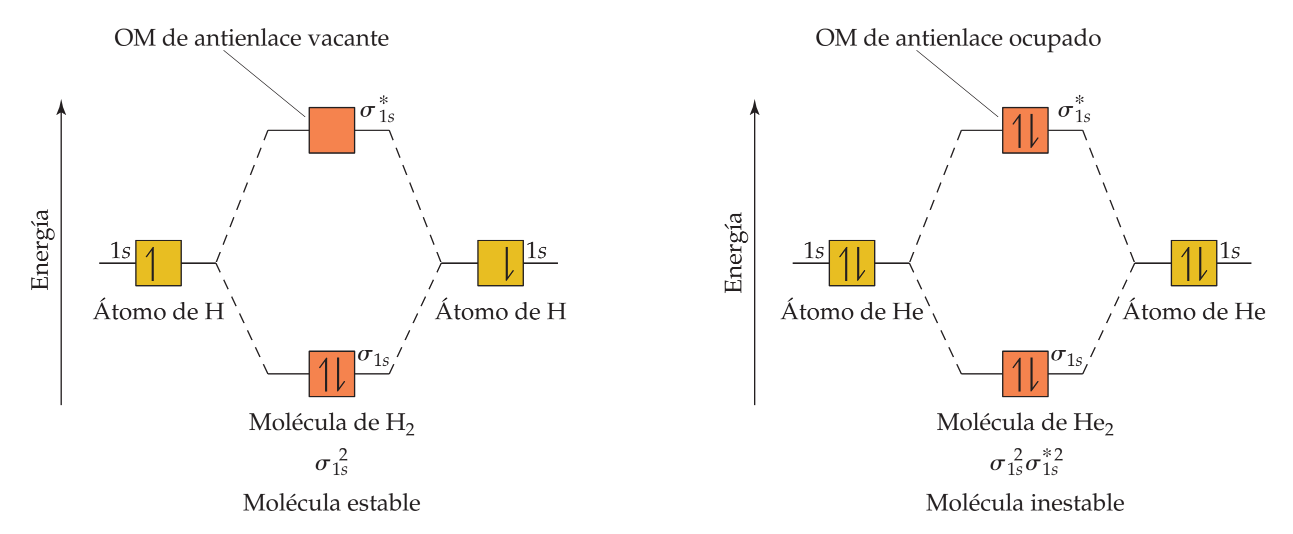
El diagrama OM para el H_2 en la figura 9.33 muestra cada átomo de H aportando un electrón a la molécula, por lo que hay dos electrones en el H_2, los cuales ocupan el OM de enlace (σ_{1s}) de menor energía, y sus espines están apareados. Los electrones que ocupan un orbital molecular de enlace se conocen como *electrones de enlace*. Como el OM σ_{1s} tiene menos energía que los orbitales atómicos 1*s*, la molécula de H_2 es más estable que los dos átomos de H separados.

Por analogía con las configuraciones electrónicas atómicas, las configuraciones electrónicas de las moléculas también pueden escribirse con superíndices para indicar la ocupación de electrones. Entonces, la configuración electrónica del H_2 es σ_{1s}^2.



IMAGINE

En relación con la figura 9.32, determine qué orbital molecular en He_2 tiene un nodo entre los núcleos.



▲ **FIGURA 9.33 Diagramas de niveles de energía y configuraciones electrónicas para el H_2 y He_2.**

La figura 9.33 también muestra el diagrama de niveles de energía para la molécula hipotética de He_2 que requiere cuatro electrones para llenar sus orbitales moleculares. Como solo se pueden colocar dos electrones en el OM σ_{1s}, los otros dos deberán colocarse en el OM σ^{*}_{1s}. La configuración electrónica de He_2 es entonces $\sigma_{1s}{}^{2}\sigma^{*}_{1s}{}^{2}$. La disminución de energía que se dio al pasar de los orbitales atómicos de He al OM de enlace del He se ve compensada con el aumento de energía que se dio al pasar de los orbitales atómicos al OM de antienlace del He. Por lo tanto, el He_2 es una molécula inestable. La teoría del orbital molecular predice correctamente que el hidrógeno forma moléculas diatómicas, pero el helio no.

Orden de enlace

En la teoría del orbital molecular la estabilidad de un enlace covalente se relaciona con su **orden de enlace**, definido como la mitad de la diferencia entre el número de electrones de enlace y el número de electrones de antienlace:

$$\text{Orden de enlace} = \tfrac{1}{2}\,(\text{núm. de electrones de enlace} - \text{núm. de electrones de antienlace}) \qquad [9.1]$$

Tomamos la mitad de la diferencia porque se considera que los enlaces se forman por pares de electrones. *Un orden de enlace de 1 representa un enlace sencillo, un orden de enlace de 2 representa un enlace doble, y un orden de enlace de 3 representa un enlace triple.* Como la teoría del OM también trata moléculas que contienen un número impar de electrones, son posibles los órdenes de enlace 1/2, 3/2 o 5/2.

Ya que, como se muestra en la figura 9.33, H_2 tiene dos electrones de enlace y cero electrones de antienlace, posee un orden de enlace de 1. Debido a que el He_2 tiene dos electrones de enlace y dos electrones de antienlace, posee un orden de enlace de 0, lo cual significa que no existe el enlace.

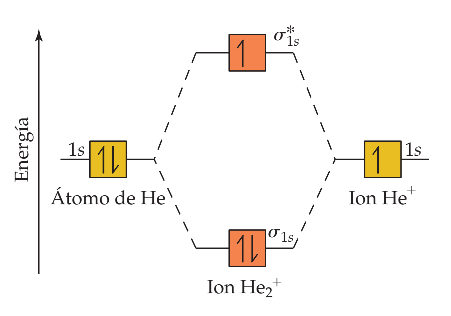


PIÉNSELO UN POCO

Suponga que se estimula uno de los electrones de la molécula de H_2 de un OM σ_{1s} a un OM σ^{*}_{1s} . ¿Esperaría que los átomos de H permanecieran unidos entre sí, o que la molécula se separara?

IMAGINE

¿Qué electrones en este diagrama contribuyen a la estabilidad del ion $He_2{}^{+}$?



▲ **FIGURA 9.34 Diagrama de niveles de energía para el ion $He_2{}^{+}$.**

EJERCICIO RESUELTO 9.8 Orden de enlace

¿Cuál es el orden de enlace del ion $He_2{}^{+}$? ¿Esperaría que este ion fuera estable con respecto al átomo de He y al ion He^{+} por separado?

SOLUCIÓN

Análisis Determinaremos el orden de enlace para el ion $He_2{}^{+}$ y lo utilizaremos para predecir si el ion es estable.

Estrategia Para determinar el orden de enlace, debemos establecer el número de electrones en la molécula y cómo estos ocupan los OM disponibles. Los electrones de valencia del He se encuentran en el orbital 1*s*, y los orbitales 1*s* se combinan para dar un diagrama de OM como el de H_2 o el de He_2 (figura 9.33). Si el orden de enlace es mayor que 0, esperamos que exista un enlace, y el ion será estable.

Solución El diagrama de niveles de energía para el ion $He_2{}^{+}$ aparece en la ◀ **FIGURA 9.34**. Este ion tiene tres electrones. Dos están ubicados en el orbital de enlace y el tercero en el orbital de antienlace. Entonces, el orden de enlace es

$$\text{Orden de enlace} = \tfrac{1}{2}(2 - 1) = \tfrac{1}{2}$$

Como el orden de enlace es mayor que 0, predecimos que el ion $He_2{}^{+}$ será estable con respecto al átomo de He y al ion He^{+} por separado. La formación de $He_2{}^{+}$ en fase gaseosa se ha demostrado en experimentos de laboratorio.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Determine el orden de enlace del ion $H_2{}^{-}$.

Respuesta: $\tfrac{1}{2}$

†Los OM de antienlace son un poco más desfavorables energéticamente que los OM de enlace, los cuales son energéticamente favorables. Así, siempre que haya un número igual de electrones de orbitales de enlace y de antienlace, la energía de la molécula es ligeramente mayor que la de los átomos separados. Como resultado, no se forma ningún enlace.

9.8 MOLÉCULAS DIATÓMICAS DEL PERIODO 2

Al considerar la descripción de los orbitales moleculares de otras moléculas diatómicas aparte del H_2, podríamos iniciar limitando nuestra explicación a moléculas diatómicas *homonucleares* (aquellas compuestas por dos átomos idénticos) de elementos del periodo 2.

Los átomos del periodo 2 tienen orbitales de valencia 2*s* y 2*p*, y debemos considerar cómo interactúan para formar orbitales moleculares. Las siguientes reglas resumen algunos de los principios que rigen la formación de los OM y la manera como se distribuyen los electrones en estos:

1. El número de OM formados es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
2. Los orbitales atómicos se combinan de forma más eficaz con otros orbitales atómicos de energía similar.
3. La eficacia con la que se combinan dos orbitales atómicos es proporcional a su traslape. Es decir, conforme aumenta el traslape, la energía del OM de enlace disminuye y la energía del OM de antienlace aumenta.
4. Cada OM puede acomodar, a lo más, dos electrones con sus espines apareados (principio de exclusión de Pauli). (Sección 6.7)
5. Cuando se ocupan OM con la misma energía, un electrón entra en cada orbital (con el mismo espín) antes de que ocurra el apareamiento de espines (regla de Hund). (Sección 6.8)

Orbitales moleculares para Li_2 y Be_2

El litio tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^1$. Cuando el litio metálico se calienta por arriba de su punto de ebullición (1342 °C), las moléculas de Li_2 se encuentran en la fase de vapor. La estructura de Lewis para Li_2 indica un enlace sencillo Li—Li. Ahora utilizaremos los OM para describir el enlace de Li_2.

La ► **FIGURA 9.35** muestra que los orbitales atómicos 1*s* y 2*s* de Li tienen, sustancialmente, diferentes niveles de energía. De esta forma, podemos suponer que el orbital 1*s* de un átomo de Li interactúa solo con el orbital 1*s* del otro átomo (regla 2), tal como se muestra en la figura 9.35. Asimismo, los orbitales 2*s* solo interactúan entre sí. Observe que la combinación de cuatro orbitales atómicos produce cuatro OM (regla 1).

Los orbitales 1*s* de Li se combinan para formar OM de enlace σ_{1s} y de antienlace σ^*_{1s} como lo hicieron en el caso del H_2. Los orbitales 2*s* interactúan entre sí exactamente de la misma forma, y producen OM de enlace (σ_{2s}) y de antienlace (σ^*_{2s}). En general, la separación entre los OM de enlace y de antienlace depende de la medida en que los orbitales atómicos constituyentes se traslapan. Como los orbitales 2*s* de Li se extienden más lejos del núcleo, en comparación con los orbitales 1*s*, los orbitales 2*s* se traslapan de forma más eficaz. Como resultado, la diferencia de energía entre los orbitales σ_{2s} y σ^*_{2s} es mayor que la diferencia de energía entre los orbitales σ_{1s} y σ^*_{1s}. La energía del orbital 1*s* de Li es tan baja con respecto a la de los orbitales 2*s*, que incluso la energía del OM de antienlace σ^*_{1s} es mucho más baja que la del OM de enlace σ_{2s}.

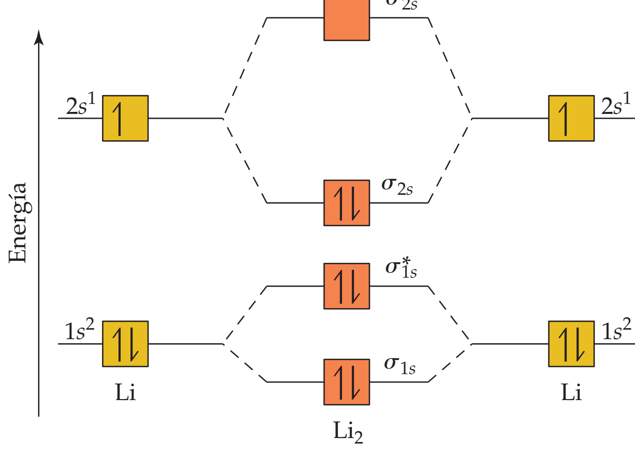
Cada átomo de Li tiene tres electrones, por lo que se deben colocar seis electrones en los OM de Li_2. Como vemos en la figura 9.35, estos electrones ocupan los OM σ_{1s}, σ^*_{1s} y σ_{2s} cada uno con dos electrones. Hay cuatro electrones en los orbitales de enlace y dos en los orbitales de antienlace, por lo que el orden de enlace es igual a $\frac{1}{2}(4 - 2) = 1$. La molécula tiene un enlace sencillo, lo que concuerda con su estructura de Lewis.

Debido a que tanto el OM σ_{1s} como el σ^*_{1s} de Li_2 están completamente llenos, los orbitales 1*s* prácticamente no contribuyen con el enlace. El enlace sencillo de Li_2 se debe, en esencia, a la interacción de los orbitales de valencia 2*s* de los átomos de Li. Este ejemplo ilustra la regla general de que *los electrones internos por lo general no contribuyen mucho a los enlaces en la formación de la molécula*. La regla es equivalente a utilizar solo a los electrones de valencia cuando representamos estructuras de Lewis. Por lo tanto, no es necesario considerar más a los orbitales 1*s* cuando analicemos las demás moléculas diatómicas del periodo 2.

La descripción del OM de Be_2 se puede obtener fácilmente a partir del diagrama de niveles de energía de Li_2. Cada átomo de Be tiene cuatro

IMAGINE

¿Por qué los orbitales 1*s* de los átomos de Li no contribuyen al enlace en el Li_2?



▲ **FIGURA 9.35 Diagrama de niveles de energía para la molécula de Li_2.**

electrones ($1s^2 2s^2$), así que es preciso colocar ocho electrones en los orbitales moleculares. Por lo tanto, llenamos por completo los OM σ_{1s}, $\sigma^{\star}_{1s}$, σ_{2s} y $\sigma^{\star}_{2s}$. Con un número igual de electrones de enlace y antienlace, el orden de enlace es igual a 0. De acuerdo con este análisis, Be_2 no existe.



PIÉNSELO UN POCO

¿Esperaría que el Be_2^+ sea un ion estable?

Orbitales moleculares de orbitales atómicos 2*p*

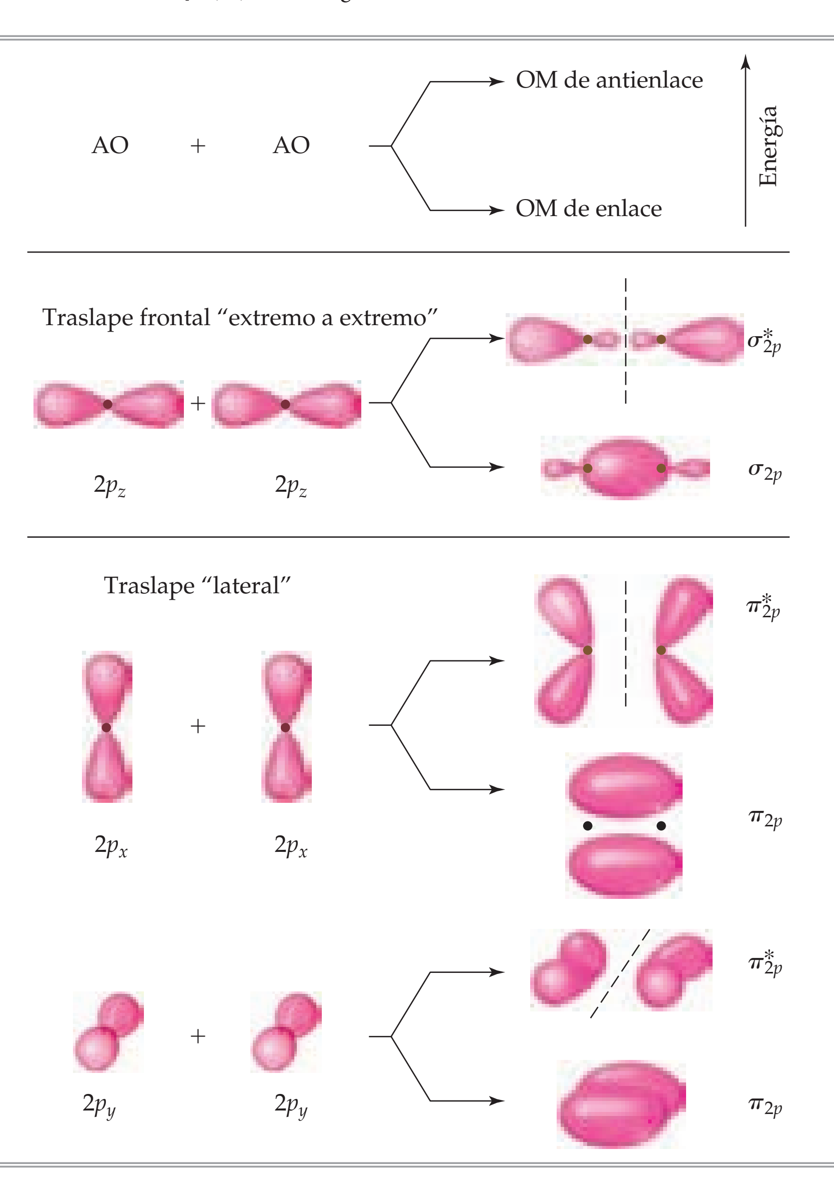
Antes de que consideremos las demás moléculas del segundo periodo, debemos ver los OM que resultan de la combinación de los orbitales atómicos 2*p*. Las interacciones entre los orbitales *p* se presentan en la ▼ **FIGURA 9.36**, donde hemos elegido en forma arbitraria al eje *z* como el eje internuclear. Los orbitales $2p_z$ se encuentran uno con otro en una forma frontal. Al igual que hicimos con los orbitales *s*, podemos combinar los orbitales $2p_z$ de dos formas. Una combinación concentra la densidad electrónica entre los núcleos y es, por lo tanto, un orbital molecular de enlace. La otra combinación excluye la densidad electrónica de la región de enlace; se trata de un orbital molecular de antienlace. En ambos OM, la densidad electrónica se encuentra a lo largo de la línea que pasa por los ejes internucleares, de manera que son orbitales moleculares σ_{2p} y $\sigma^{\star}_{2p}$.

Los otros orbitales 2*p* se traslapan lateralmente y así concentran la densidad electrónica arriba y abajo de los ejes internucleares. Los OM de este tipo se conocen como **orbitales moleculares pi** (π) en analogía con los enlaces π. Obtenemos un OM de enlace π



IMAGINE

¿En qué tipos de OM podemos encontrar planos nodales?



▶ **FIGURA 9.36 Representaciones del contorno de los orbitales moleculares formados por orbitales 2*p*.**

UNA MIRADA DE CERCA

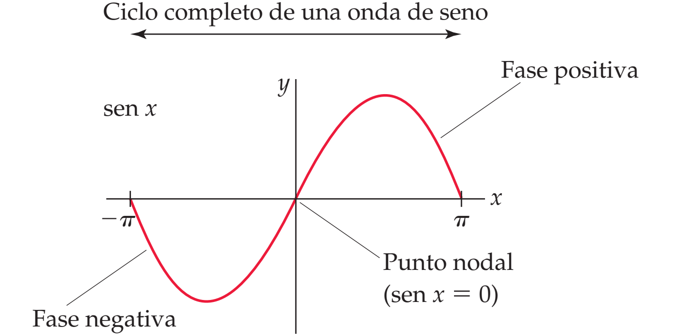
FASES EN ORBITALES ATÓMICOS Y MOLECULARES

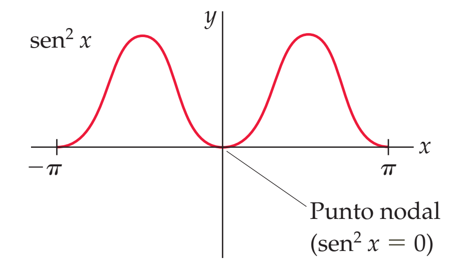
Nuestra explicación acerca de orbitales atómicos en el capítulo 6 y la de los orbitales moleculares de este capítulo resalta algunas de las aplicaciones más importantes de la mecánica cuántica en la química.

En el tratamiento de la mecánica cuántica de electrones de átomos y moléculas, nos interesa principalmente obtener dos características de los electrones, es decir, sus energías y su distribución en el espacio. Recuerde que al resolver la ecuación de onda de Schrödinger se obtiene la energía del electrón, *E*, y la función de onda, ψ, pero ψ por sí misma no tiene un significado físico directo. (Sección 6.5) Las representaciones de contorno de orbitales atómicos y moleculares que hemos presentado hasta el momento se basan en ψ^2 (la *densidad de probabilidad*), que nos da la probabilidad de encontrar al electrón en un punto dado del espacio.

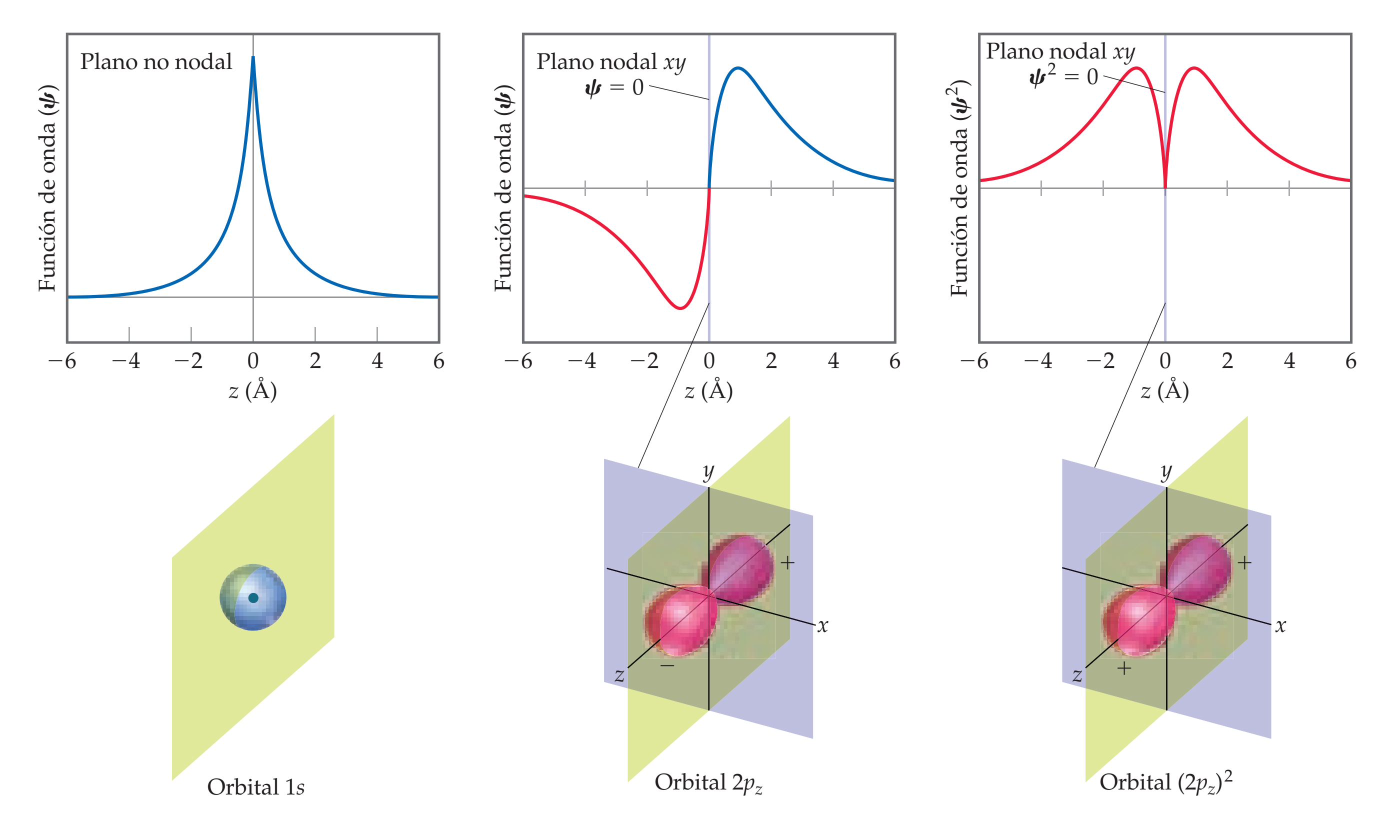
Como las densidades de probabilidad son el cuadrado de las funciones, sus valores deben ser no negativos (cero o positivos) en todos los puntos del espacio. Sin embargo, las funciones mismas pueden tener valores negativos. Por ejemplo, considere la función seno, graficada en la ► **FIGURA 9.37**. En el dibujo que se encuentra en la parte superior, se observa que la función seno toma valores negativos para x entre 0 y $-\pi$, y valores positivos para x entre 0 y $+\pi$. Decimos que la *fase* de la función seno es negativa entre 0 y $-\pi$, y positiva entre 0 y $+\pi$. Si elevamos al cuadrado la función seno (gráfica en la parte inferior), obtenemos dos picos que son simétricos con respecto al origen. Ambos picos son positivos, ya que al elevar al cuadrado un número negativo, obtenemos uno positivo. En otras palabras, *perdemos la información de la fase de la función cuando la elevamos al cuadrado*.

Al igual que la función seno, las funciones de onda más complicadas para orbitales atómicos también pueden tener fases. Por ejemplo, considere las representaciones del orbital 1*s* de la ▼ **FIGURA 9.38**. Observe que, en la gráfica, este orbital es un poco distinto a lo que vimos en la sección 6.6. El origen es el punto donde se encuentra el núcleo, y la función de onda para el orbital 1*s* se extiende del origen al espacio. La gráfica muestra el valor de ψ para un corte tomado a lo largo del eje *z*.





▲ **FIGURA 9.37 Gráficas para una función de seno y la misma función elevada al cuadrado.**



▲ **FIGURA 9.38 Fases en funciones de onda de orbitales atómicos *s* y *p*.**

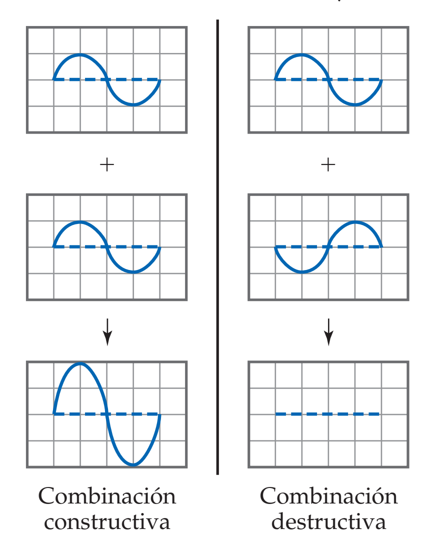
Debajo de la gráfica hay una representación de contorno del orbital 1*s*. Observe que el valor de la función de onda 1*s* siempre es un número positivo. Entonces, solo tiene una fase. También observe que la función de onda nunca llega a cero. Por lo tanto, no tiene nodos, como vimos en la figura 6.21.

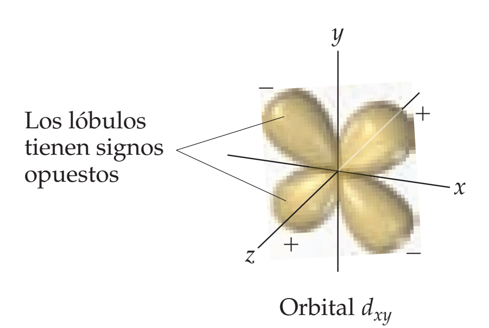
En la gráfica del orbital $2p_z$ de la figura 9.38, la función de onda cambia de signo cuando cruza por $z = 0$. Observe que las dos mitades de la onda tienen la misma forma, excepto que una tiene valores positivos y la otra negativos. De forma análoga a la función seno, la función de onda cambia de fase cuando cruza a través del origen. Matemáticamente, la función de onda $2p_z$ es igual a cero siempre que $z = 0$. Esto corresponde a cualquier punto del plano *xy*, por lo que decimos que el plano *xy* es un plano *nodal* del orbital $2p_z$. La función de onda de un orbital *p* es muy similar a la función seno, ya que tiene dos partes iguales con fases opuestas. La figura 9.38 muestra una representación típica, utilizada por los químicos, de la función de onda que corresponde a un orbital p_z.* Los signos más y menos indican las fases del orbital. Como sucede con la función seno, el origen es un nodo.

La tercera gráfica en la figura 9.38 muestra que cuando elevamos al cuadrado la función del orbital $2p_z$, obtenemos dos picos simétricos con respecto al origen. Ambos picos son positivos porque al elevar al cuadrado un número negativo se obtiene un número positivo. Así, *perdemos la información de fase de la función después de elevarla al cuadrado*, como sucedió cuando lo hicimos con la función seno. Cuando elevamos al cuadrado la función de onda del orbital p_z, obtenemos la densidad de probabilidad del orbital, lo que está dado como una representación de contorno en la figura 9.38. Esta es la que vimos en la presentación anterior de orbitales *p*. (Sección 6.6) En esta función elevada al cuadrado, ambos lóbulos tienen la misma fase y, por lo tanto, el mismo signo. A lo largo de casi todo el libro utilizamos esta representación, ya que tiene una interpretación física sencilla: el cuadrado de la función de onda en cualquier punto del espacio representa la densidad electrónica en ese punto.

Los lóbulos de las funciones de onda que corresponden a los orbitales *d* también tienen diferentes fases. Por ejemplo, la función de onda de un orbital d_{xy} tiene cuatro lóbulos, con la fase de cada lóbulo opuesta a la de sus vecinos cercanos (▶ **FIGURA 9.39**). Asimismo, las funciones de onda de los otros orbitales *d* tienen lóbulos en los que la fase de un lóbulo es opuesta a la del lóbulo adyacente.

¿Por qué necesitamos considerar la complejidad adicional que se presenta cuando tomamos en cuenta el signo o fase de la función de onda? Si bien es cierto que la fase de una función de onda no es necesaria para visualizar la forma del orbital atómico de un átomo aislado, se vuelve importante cuando consideramos el traslape de orbitales en la teoría del orbital molecular. Utilicemos de nuevo la función seno como un ejemplo. Si suma dos funciones seno que se encuentren en la misma fase, estas lo hacen *constructivamente*, lo que da por resultado una amplitud aumentada; pero si suma dos funciones seno que tienen fases opuestas, estas se suman *destructivamente* y se eliminan entre sí.





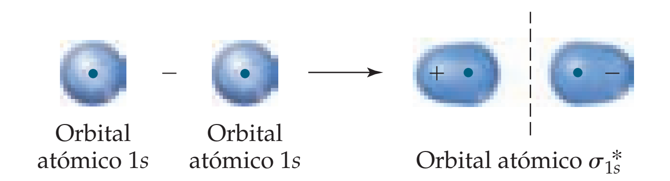
▲ **FIGURA 9.39 Fases en orbitales *d*.**

El concepto de las interacciones constructivas y destructivas de las funciones de onda es clave para comprender el origen de los orbitales moleculares de enlace y antienlace. Por ejemplo, la función de onda del OM σ_{1s} del H_2 se genera sumando la función de onda del orbital 1*s* de un átomo con la función de onda del orbital 1*s* del otro átomo, con ambos orbitales en la misma fase. Las funciones de onda atómicas se traslapan *constructivamente* en este caso para aumentar la densidad electrónica entre los dos átomos (▼ **FIGURA 9.40**). La función de onda del OM σ^*_{1s} de H_2 se genera sumando la función de onda del orbital 1*s* de un átomo, con la función de onda del orbital 1*s* del otro átomo. El resultado es que las funciones de onda del orbital atómico se traslapan *destructivamente* formando una región de densidad electrónica cero entre los dos átomos, un nodo. Observe la similitud entre esta figura y la 9.32. Por otra parte, en la figura 9.40 utilizamos los signos más y menos para denotar fases positivas y negativas en los orbitales atómicos del H. Sin embargo, los químicos pueden dibujar alternativamente representaciones de contorno en diferentes colores para denotar las dos fases.

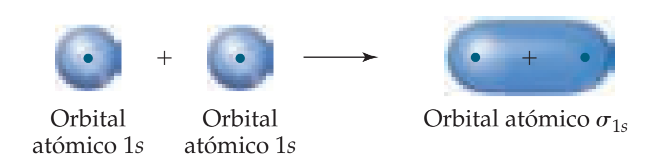
Cuando elevamos al cuadrado la función del OM σ^*_{1s} obtenemos la representación de la densidad electrónica que ya vimos en la figura 9.32. Observe que una vez más perdemos la información de la fase cuando vemos la densidad electrónica.

EJERCICIOS RELACIONADOS 9.103, 9.115, 9.117

Suma destructiva



Suma constructiva



▲ **FIGURA 9.40 Orbitales moleculares a partir de funciones de onda de orbitales atómicos.**

*El desarrollo matemático de esta función tridimensional (y su cuadrado) está más allá del alcance de este libro y, como generalmente hacen los químicos, hemos utilizado lóbulos que son de la misma forma que los de la figura 6.22.

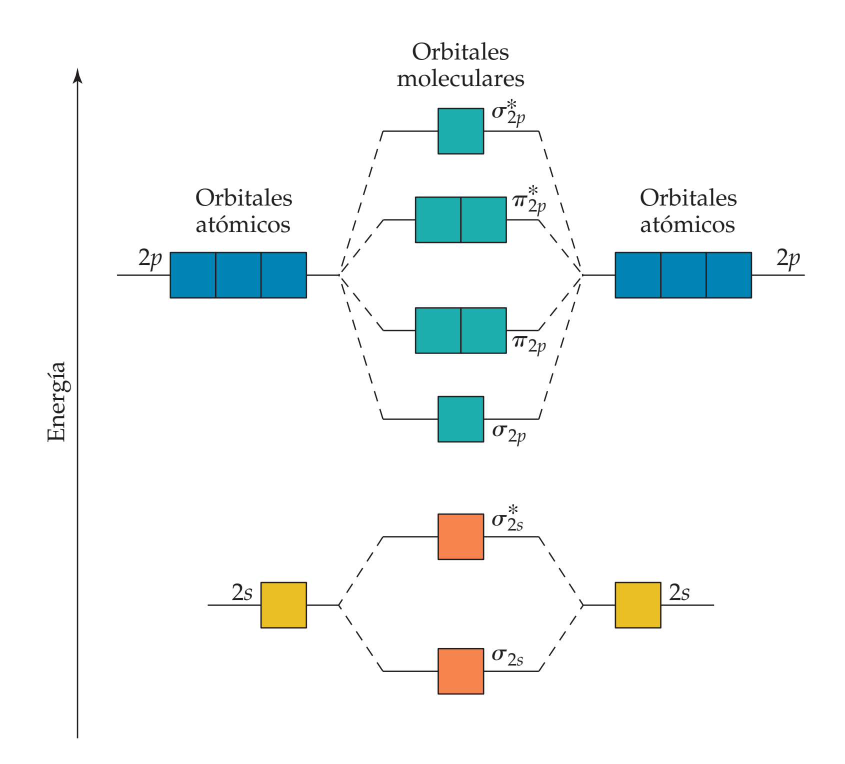
combinando los orbitales atómicos $2p_x$, y otro de los orbitales atómicos $2p_y$. Estos dos orbitales moleculares π_{2p} tienen la misma energía; en otras palabras, están degenerados. De forma similar, obtenemos dos OM de antienlace degenerados π^*_{2p}. Los orbitales son mutuamente perpendiculares entre sí, como los orbitales $2p$ de los que se formaron. Estos orbitales π^*_{2p} tienen cuatro lóbulos, que apuntan fuera de los dos núcleos, como se muestra en la figura 9.38. Los orbitales $2p_z$ de dos átomos apuntan directamente uno hacia el otro. Por lo tanto, el traslape de dos orbitales $2p_z$ es mayor que el de dos orbitales $2p_x$ o $2p_y$. Debido a la regla 3, esperamos que el OM σ_{2p} sea de menor energía (más estable) que los OM π_{2p}. De forma similar, el OM σ^*_{2p} debe ser de mayor energía (menos estable) que los OM π^*_{2p}.

Configuraciones electrónicas de B_2 a Ne_2

Podemos combinar nuestro análisis de los OM formados a partir de orbitales *s* (figura 9.32) y de orbitales *p* (figura 9.36) con la finalidad de construir un diagrama de niveles de energía (▼ **FIGURA 9.41**) para moléculas diatómicas homonucleares de los elementos boro al neón, los cuales tienen orbitales atómicos de valencia $2s$ y $2p$. Las siguientes características del diagrama son notables:

1. Los orbitales atómicos $2s$ tienen mucho menos energía que los orbitales atómicos $2p$. (Sección 6.7) En consecuencia, ambos orbitales moleculares que se forman a partir de los orbitales $2s$ tienen menos energía que los OM de menor energía derivados de los orbitales atómicos $2p$.
2. El traslape de los dos orbitales $2p_z$ es mayor que el de los dos orbitales $2p_x$ o $2p_y$. Como resultado, el OM de enlace σ_{2p} es de menor energía que los OM π_{2p}, y el OM de antienlace σ^*_{2p} es de mayor energía que los OM π^*_{2p}.
3. Los dos orbitales moleculares π_{2p} y π^*_{2p} están *doblemente degenerados*; es decir, hay dos OM degenerados de cada tipo.

Antes de que podamos agregar electrones al diagrama de niveles de energía de la figura 9.41, debemos considerar un efecto más. Hemos construido el diagrama suponiendo que no hay interacción entre el orbital $2s$ de un átomo y los orbitales $2p$ del otro. De hecho, estas interacciones ocurren. La ▶ **FIGURA 9.42** muestra el traslape de un orbital $2s$ de uno de los átomos con un orbital $2p$ de otro. Estas interacciones aumentan la diferencia de energía entre los OM σ_{2s} y σ_{2p}, con la energía del σ_{2s} disminuyendo y la energía del σ_{2p} aumentando (figura 9.42). Estas interacciones $2s$-$2p$ son lo suficientemente fuertes para alterar el ordenamiento energético de los OM: para el caso de B_2, C_2 y N_2, el OM σ_{2p} tiene mayor energía que los OM π_{2p}. En el caso de O_2, F_2 y Ne_2, el OM σ_{2p} tiene menor energía que los OM π_{2p}.

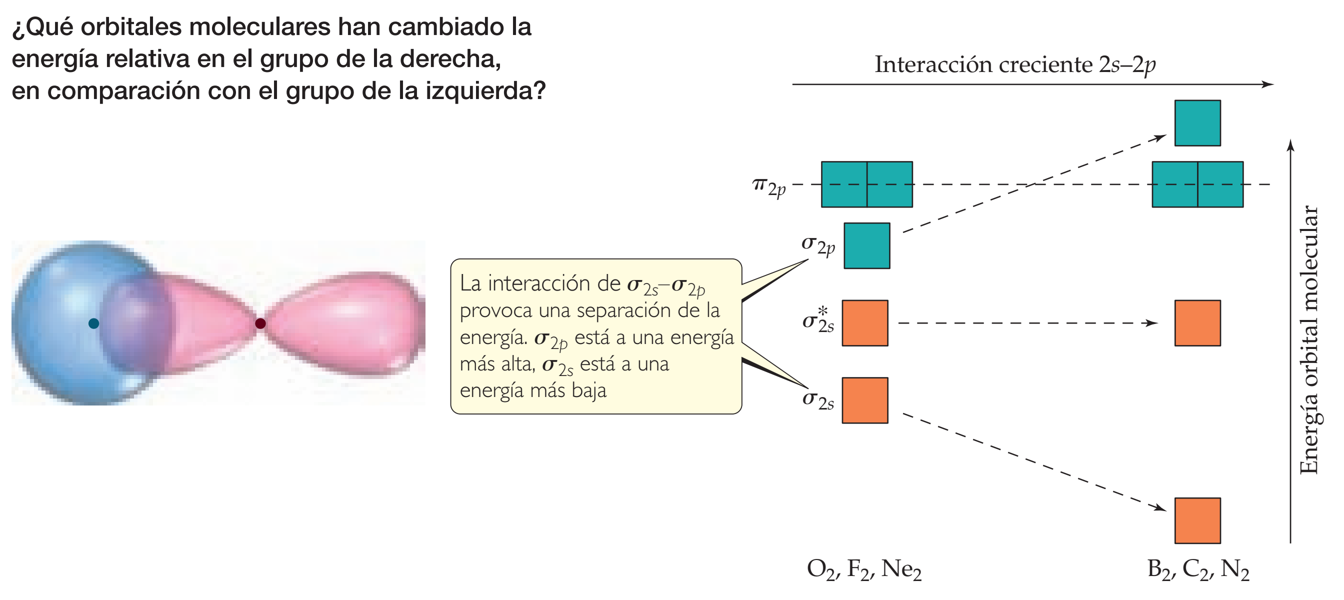


◀ **FIGURA 9.41 Diagrama de niveles de energía para los OM de moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo.** El diagrama supone que no hay interacción entre el orbital atómico $2s$ de un átomo y los orbitales atómicos $2p$ del otro átomo; el experimento muestra que esto solo es válido para O_2, F_2 y Ne_2.



IMAGINE

¿Qué orbitales moleculares han cambiado la energía relativa en el grupo de la derecha, en comparación con el grupo de la izquierda?



▲ **FIGURA 9.42 Efecto de las interacciones entre los orbitales atómicos 2*s* y 2*p*.**

Dado el ordenamiento energético de los orbitales moleculares, es una cuestión sencilla determinar las configuraciones electrónicas de las moléculas diatómicas de B_2 a Ne_2. Por ejemplo, un átomo de boro tiene tres electrones de valencia. (Recuerde que ignoramos los electrones 1*s* de la capa interna). Por lo tanto, en el caso de B_2, debemos colocar seis electrones en los OM. Cuatro de estos ocupan completamente los OM σ_{2s} y σ^*_{2s}, por lo que no hay enlace neto. El quinto electrón va en un OM π_{2p}, y el sexto va en el otro OM π_{2p}, con los dos electrones con el mismo espín. Por lo tanto, B_2 tiene un orden de enlace de 1.

Cada vez que nos movemos un elemento hacia la derecha en el segundo periodo, debemos colocar dos electrones más en el diagrama. Por ejemplo, al movernos a C_2, tenemos dos electrones más que en el caso de B_2, y estos electrones se colocan en los OM π_{2p}, que se llenan por completo. Las configuraciones electrónicas y órdenes de enlace correspondientes a las moléculas diatómicas de B_2 a Ne_2 se presentan en la ▶ **FIGURA 9.43**.

Configuraciones electrónicas y propiedades moleculares

La forma como se comporta una sustancia en un campo magnético brinda información importante sobre el arreglo de sus electrones. Las moléculas con uno o más electrones no apareados son atraídas hacia un campo magnético. Cuantos más electrones no apareados tenga una especie, mayor será la fuerza de atracción. Este tipo de comportamiento magnético se conoce como **paramagnetismo**.

Las sustancias solo con electrones apareados son débilmente repelidas por un campo magnético. A esta propiedad se le llama **diamagnetismo**. La distinción entre paramagnetismo y diamagnetismo está muy bien ilustrada en un método muy antiguo para medir propiedades magnéticas (▶ **FIGURA 9.44**). Implica pesar a la sustancia en presencia y en ausencia de un campo magnético. Parece que una sustancia paramagnética pesa más en el campo magnético y una sustancia diamagnética pesa menos. Los comportamientos magnéticos observados en las moléculas diatómicas de elementos del periodo 2 concuerdan con las configuraciones electrónicas que se muestran en la figura 9.43.



PIÉNSELO UN POCO

La figura 9.43 indica que C_2 es diamagnético. ¿Qué se esperaría si el OM σ_{2p} tuviera una energía más baja que los OM π_{2p}?

Las configuraciones electrónicas en las moléculas también pueden estar relacionadas con las distancias de enlace y las entalpías de enlace. (Sección 8.8) A medida que aumenta el orden de los enlaces, disminuyen las longitudes de enlace y aumentan las entalpías de enlace.

IMAGINE

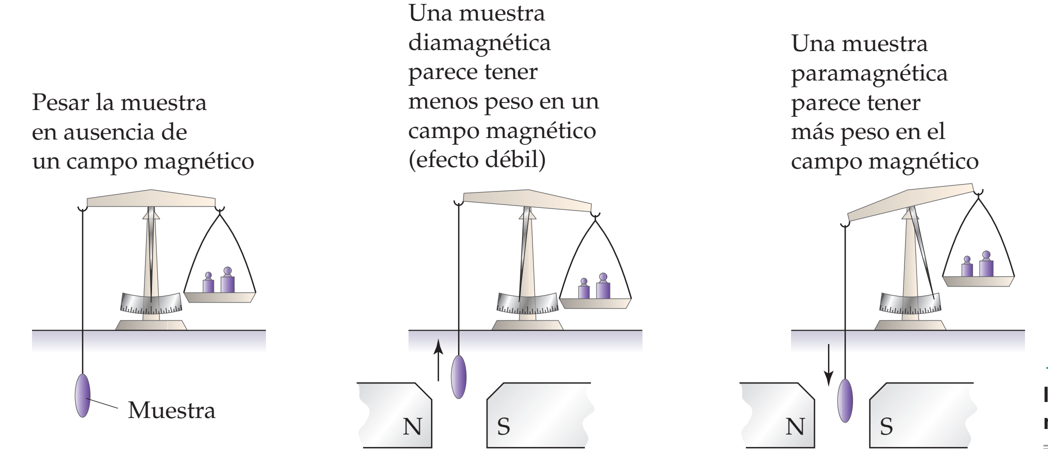
¿Qué diferencia entre sus configuraciones electrónicas explica mejor la diferencia entre la entalpía de enlace del N_2 y F_2?

Gran interacción 2*s*–2*p*	B_2	C_2	N_2
σ^*_{2p}			
π^*_{2p}			
σ_{2p}			↑↓
π_{2p}	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ^*_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓

Pequeña interacción 2*s*–2*p*	O_2	F_2	Ne_2
σ^*_{2p}			↑↓
π^*_{2p}	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
π_{2p}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2p}	↑↓	↑↓	↑↓
σ^*_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓

	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
Orden de enlace	1	2	3	2	1	0
Entalpía de enlace (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Longitud de enlace (Å)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	—
Comportamiento magnético	Paramagnético	Diamagnético	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	—

▲ **FIGURA 9.43 Configuraciones electrónicas de orbitales moleculares y algunos datos experimentales para el periodo 2 de moléculas diatómicas.**



◀ **FIGURA 9.44 Determinación de las propiedades magnéticas de una muestra.**

Por ejemplo, N_2, cuyo orden de enlace es 3, tiene una longitud de enlace corta y una entalpía de enlace grande. La molécula de N_2 no reacciona fácilmente con otras sustancias para formar compuestos de nitrógeno. El relativamente alto orden de enlace de la molécula ayuda a explicar esta estabilidad excepcional. Sin embargo, también debemos notar que las moléculas con los mismos órdenes de enlace *no* tienen las mismas longitudes de enlace y las mismas entalpías de enlace. El orden de enlace es solo un factor que influye en estas propiedades. Otros factores incluyen las cargas nucleares y el grado de traslape de los orbitales.

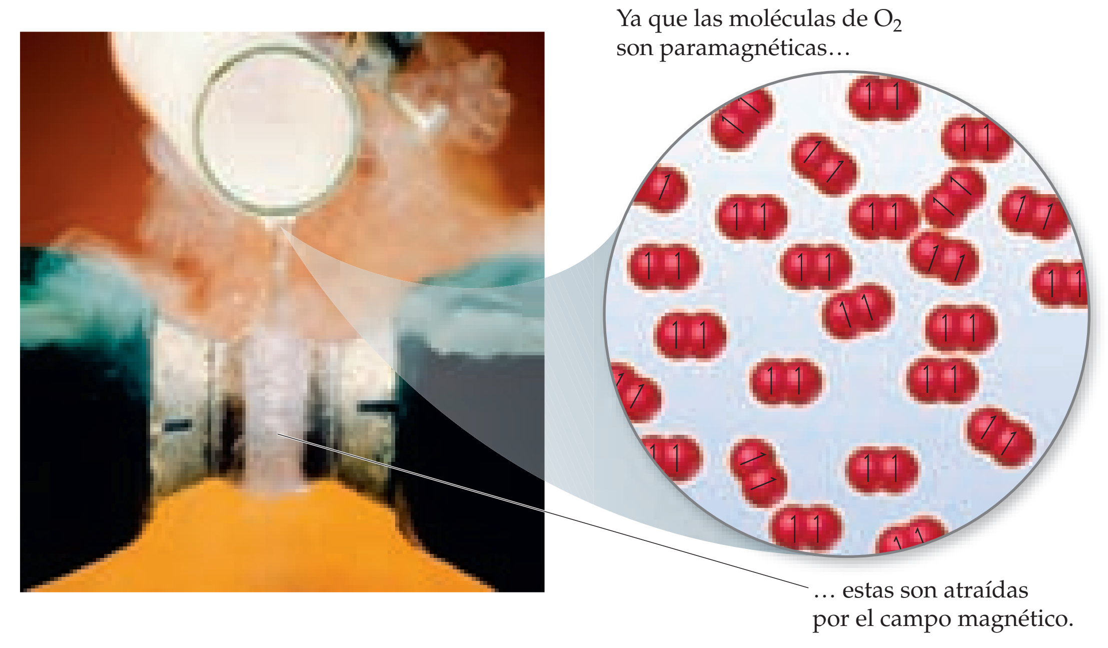
El enlace en O_2 ofrece una prueba interesante para la teoría orbital molecular. La estructura de Lewis para esta molécula muestra un enlace doble y un apareamiento total de los electrones:

$$:\ddot{O}=\ddot{O}:$$

La corta longitud de enlace O—O (1.21 Å) y la entalpía de enlace relativamente elevada (495 kJ/mol) concuerdan con la presencia de un enlace doble. Sin embargo, la figura 9.43

IMAGINE

¿Qué esperaría ver si se vierte nitrógeno líquido entre los polos de un imán?



▲ **FIGURA 9.45** **Paramagnetismo del O_2.**

indica que la molécula contiene dos electrones no apareados, un detalle que no es perceptible en la estructura de Lewis. Electrones no apareados significan paramagnetismo, y el paramagnetismo de O_2 se demuestra en la ▲ **FIGURA 9.45**. La estructura de Lewis no explica el paramagnetismo de la molécula de O_2, mientras que la teoría del orbital molecular predice correctamente que se encuentran dos electrones no apareados en el orbital π^*_{2p}. La descripción de OM también indica correctamente un orden de enlace igual a 2.

Al pasar de O_2 a F_2, agregamos dos electrones más, y se llenan por completo los OM π^*_{2p}. Por lo tanto, se espera que la molécula de F_2 sea diamagnética y tenga un enlace sencillo F—F, de acuerdo con su estructura de Lewis. Por último, la adición de dos electrones más para formar Ne_2 llena todos los OM de enlace y antienlace. En consecuencia, el orden de enlace de Ne_2 es cero, por lo que no se espera que exista la molécula.

EJERCICIO RESUELTO 9.9 **Orbitales moleculares de un ion diatómico del segundo periodo**

Para el ion O_2^+ prediga ***a***) el número de electrones no apareados, ***b***) el orden de enlace, ***c***) la entalpía de enlace y la longitud de enlace.

SOLUCIÓN

Análisis Nuestra tarea es predecir varias propiedades del catión O_2^+.

Estrategia Utilizaremos la descripción de OM de O_2^+ para determinar las propiedades deseadas. Primero, debemos determinar el número de electrones de O_2^+ y, después, representar su diagrama de energía de OM. Los electrones no apareados son aquellos que no tienen un compañero de espín opuesto. El orden de enlace es la mitad de la diferencia entre el número de electrones de enlace y el número de electrones de antienlace. Después de calcular el orden de enlace, podemos utilizar los datos de la figura 9.43 para estimar la entalpía y la longitud de enlaces.

Solución

a) El ion O_2^+ tiene 11 electrones de valencia, uno menos que O_2. El electrón eliminado de O_2 para formar O_2^+ es uno de los dos electrones π^*_{2p} no apareados (véase la figura 9.43). Por lo tanto, O_2^+ tiene solo un electrón no apareado.

b) La molécula tiene ocho electrones de enlace (los mismos que O_2) y tres electrones de antienlace (uno menos que O_2). Entonces, su orden de enlace es

$$\frac{1}{2}(8 - 3) = 2\frac{1}{2}$$

c) El orden de enlace de O_2^+ se encuentra entre el de la molécula de O_2 (orden de enlace 2) y el de N_2 (orden de enlace 3). Así, la entalpía de enlace y la longitud de enlace deberán ser intermedias entre la de O_2 y la de N_2, aproximadamente 700 kJ/mol y 1.15 Å. (Los valores para las mediciones experimentales son de 625 kJ/mol y 1.123 Å).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga las propiedades magnéticas y los órdenes de enlace de ***a***) el ion peróxido, O_2^{2-}; ***b***) el ion acetiluro, C_2^{2-}.

Respuestas: ***a***) diamagnético, 1; ***b***) diamagnético, 3

Moléculas diatómicas heteronucleares

Los mismos principios que utilizamos para desarrollar la descripción OM de las moléculas diatómicas homonucleares pueden extenderse a las moléculas diatómicas *heteronucleares*, aquellas en las que los dos átomos de la molécula no son iguales. Concluiremos esta sección con una fascinante molécula diatómica heteronuclear, el óxido nítrico, NO.

La molécula de NO controla varias funciones fisiológicas humanas de importancia. Por ejemplo, nuestros cuerpos la utilizan para relajar los músculos, para exterminar células externas y para reforzar la memoria. El Premio Nobel de 1998 en fisiología o medicina fue otorgado a tres científicos por la investigación que reveló la importancia de NO como una molécula "de alarma" en el sistema cardiovascular. NO funciona también como un neurotransmisor y participa en muchas otras funciones biológicas. NO desempeña una función importante en el metabolismo humano que pasó inadvertida hasta 1987, debido a que contiene un número impar de electrones y es altamente reactivo. La molécula tiene 11 electrones de valencia y se pueden representar dos posibles estructuras de Lewis. La estructura de Lewis con las cargas formales más bajas coloca al electrón impar en el átomo de N:

$$\overset{0}{\dot{N}}{=}\overset{0}{O} \longleftrightarrow \overset{-1}{N}{=}\overset{+1}{O}$$

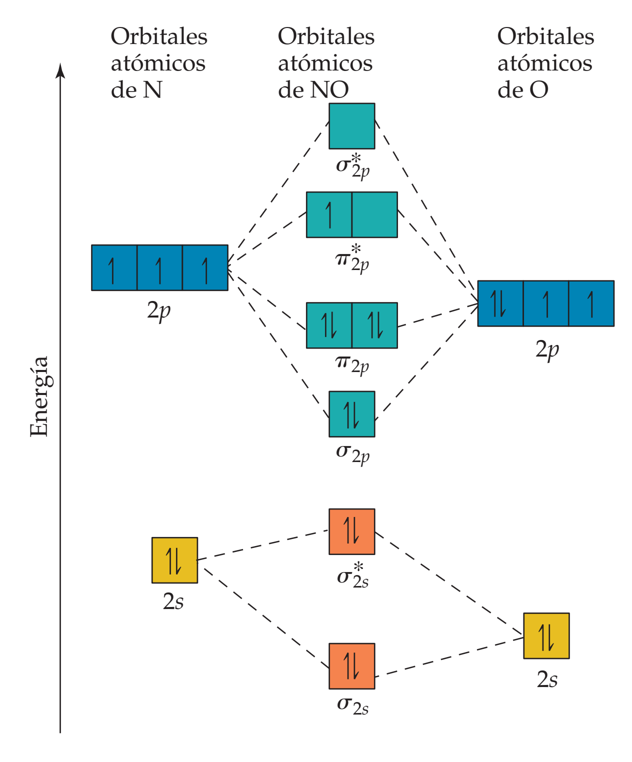
Ambas estructuras indican la presencia de un enlace doble, pero al compararlo con las moléculas de la figura 9.43, la longitud de enlace experimental de NO (1.15 Å) sugiere un orden de enlace mayor a dos. ¿Cómo podemos tratar al NO mediante el uso del modelo de OM?

Si los átomos de una molécula diatómica heteronuclear no difieren de manera importante en sus electronegatividades, sus OM se parecerán a los de las diatómicas homonucleares, con una modificación importante: la energía de los orbitales atómicos del elemento más electronegativo es menor que la de los orbitales atómicos del elemento menos electronegativo. En la ► **FIGURA 9.46** se puede observar que los orbitales atómicos 2*s* y 2*p* del oxígeno están un poco más abajo que los del nitrógeno, debido a que el primero es más electronegativo que el segundo. El diagrama de niveles de energía de los OM para NO se parece mucho al de una molécula diatómica homonuclear. Debido a que en los dos átomos los orbitales 2*s* y 2*p* interactúan, se producen los mismos tipos de OM.

Existe otra diferencia importante en los OM de las moléculas heteronucleares. Los OM siguen siendo una combinación de orbitales atómicos de ambos átomos, pero en general, *un OM en una molécula heteronuclear diatómica tendrá una mayor contribución por parte del orbital atómico al que se encuentra más cerca en energía*. Por ejemplo, en el caso de NO, el OM de enlace σ_{2s} está más cerca en energía al orbital atómico 2*s* de O que al orbital atómico 2*s* de N. Como resultado, el OM σ_{2s} tiene una contribución ligeramente mayor por parte de O que de N; el orbital ya no es más una combinación a partes iguales de los dos átomos, como en el caso de las moléculas diatómicas homonucleares. De forma similar, el OM de antienlace $\sigma^{\star}_{2s}$ está más cargado hacia el átomo de N debido a que su OM está más cerca en energía al orbital atómico 2*s* del N.


IMAGINE

¿Cuántos electrones de la capa de valencia están en NO?



▲ **FIGURA 9.46 Diagrama de niveles de energía y orbitales moleculares para NO.**

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Orbitales y energía

Si se le pidiera que identificara cuál es el reto tecnológico más importante del siglo XXI, probablemente diría “la energía”, ya que el desarrollo de fuentes de energía sostenibles es fundamental para satisfacer las necesidades de las generaciones futuras. Actualmente, la mayor parte del mundo, en una forma u otra, necesita las reacciones exotérmicas de combustión de petróleo, carbón o gas natural para suministrar calor y energía. Estos son todos los *combustibles fósiles* que contienen carbono, compuestos causantes de la descomposición a largo plazo de plantas y animales que vivieron en épocas pasadas.

Los combustibles fósiles no serán renovables durante los cientos de años en que los vamos a necesitar, pero cada día, nuestro planeta recibe una gran cantidad de energía del Sol como para proporcionar fácilmente energía a todo el planeta durante millones de años. Mientras que la combustión de combustibles fósiles libera CO_2 a la atmósfera, la energía solar representa una fuente de energía renovable, potencialmente menos dañina para el ambiente. Una manera de utilizar la energía solar es convertirla en energía eléctrica mediante el uso de celdas solares fotovoltaicas. El problema con esta alternativa es que la eficiencia real de los dispositivos de las celdas solares es baja; aproximadamente del 10 al 15% de la luz solar se convierte en energía útil. Además, el costo de manufactura de las celdas solares es relativamente alto.

¿Cómo funciona la conversión de energía solar? Fundamentalmente, debemos ser capaces de utilizar los fotones de la luz solar para excitar a los electrones en las moléculas y en los materiales a diferentes niveles de energía. Los brillantes colores a su alrededor, los de su ropa, las fotografías de este libro o los alimentos que ingiere, se deben a la absorción selectiva de luz por parte de algunas sustancias químicas. La luz excita los electrones de las moléculas. En una fotografía de un orbital molecular, podemos visualizar la luz que excita a un electrón desde un orbital molecular lleno hacia un nivel de mayor energía que se encuentra vacío. Debido a que los OM tienen energías definidas, solo la luz con longitudes de onda adecuadas pueden excitar a los electrones. La situación es análoga a la de un espectro atómico de líneas. (Sección 6.3) Si la longitud de onda adecuada para excitar electrones se encuentra en la región visible del espectro electromagnético, la sustancia aparecerá coloreada: ciertas longitudes de onda de luz blanca se absorben; otras no. Una hoja verde se observa de este color debido a que solamente refleja la luz verde, mientras que las otras longitudes de onda de luz visible son absorbidas.

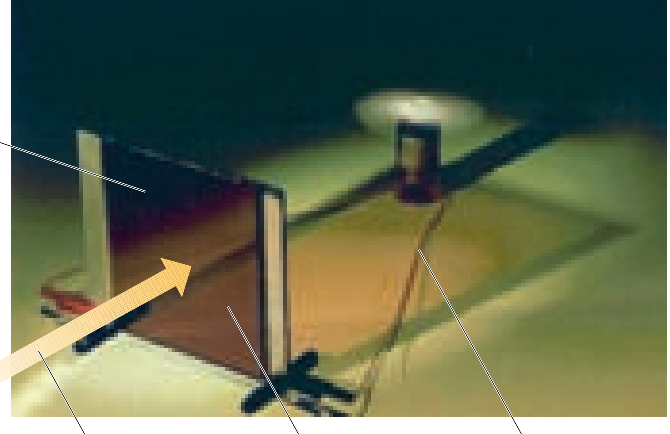
Al analizar la absorción de la luz por parte de las moléculas, podemos enfocarnos en dos OM en particular. El *orbital molecular ocupado más alto* (HOMO, por las siglas de *highest occupied molecular orbital*) es el OM de mayor energía que tiene electrones en su interior. El *orbital molecular desocupado más bajo* (LUMO, por las siglas de *lowest unoccupied molecular orbital*) es el OM de menor energía que no contiene electrones; por ejemplo, en la molécula de N_2, el HOMO es el OM σ_{2p} y el LUMO es el OM π^*_{2p} (figura 9.43).

La diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO, conocida como brecha HOMO-LUMO, está relacionada con la energía mínima necesaria para excitar un electrón de una molécula. Por lo general, las sustancias incoloras o blancas tienen una brecha HOMO-LUMO tan grande que la luz visible no contiene energía suficiente para excitar un electrón a un nivel más alto. La energía mínima necesaria para excitar un electrón de la molécula de N_2 corresponde a una luz con una longitud de onda menor a 200 nm, que se encuentra en la parte ultravioleta del espectro. (Figura 6.4) Como resultado, la molécula de N_2 no puede absorber luz visible alguna y, por lo tanto, es incolora.

La magnitud de la brecha de energía entre los estados electrónicos lleno y vacío es fundamental para la conversión de energía solar. Lo ideal sería que pudiéramos tener una sustancia que absorbiera todos los fotones solares posibles y después convertir la energía de esos fotones en una forma de energía útil. El dióxido de titanio es un material fácil de conseguir y que es razonablemente eficiente para convertir la luz directamente en electricidad. Sin embargo, TiO_2 es blanco y absorbe solo una pequeña cantidad de la energía radiante del Sol. Los científicos trabajan para elaborar celdas solares en las cuales se mezcle TiO_2 con moléculas altamente coloridas, cuyas brechas HOMO-LUMO corresponden a la luz visible e infrarroja cercana. De esta manera, las moléculas pueden absorber más del espectro solar. El HOMO de la molécula debe ser mayor en energía que el HOMO de TiO_2, de modo que los electrones excitados puedan fluir de las moléculas hacia TiO_2, y por lo tanto generar electricidad cuando el dispositivo se ilumine con luz y se conecte a un circuito externo.

La ▼ **FIGURA 9.47** muestra una celda solar sencilla hecha de moléculas que contienen rutenio, de color rojo, mezcladas con una pasta de TiO_2 en una pasta insertada entre dos placas de cristal. La luz entrante estimula los electrones en las moléculas que contienen rutenio de OM ocupados a OM vacíos. Los electrones se transfieren después a TiO_2 y se mueven a través del circuito externo, lo que genera corriente suficiente para el ventilador pequeño.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 9.105, 9.116



▲ **FIGURA 9.47 Conversión de luz en electricidad.**

Completamos el diagrama de OM para la molécula de NO llenando los OM en la figura 9.46 con los 11 electrones de valencia. Ocho de enlace y tres electrones de antienlace dan un orden de enlace de $\frac{1}{2}(8 - 3) = 2\frac{1}{2}$, lo que concuerda mejor con el experimento realizado de las estructuras de Lewis. El electrón desapareado reside en uno de los OM $\pi^{\star}_{2p}$, los cuales están más cargados hacia el átomo de N. (Podríamos haber colocado este electrón a la izquierda o la derecha de OM $\pi^{\star}_{2p}$). Por lo tanto, la estructura de Lewis que coloca el electrón desapareado en el nitrógeno (el que se prefiere sobre la base de carga formal) es la descripción más exacta de la verdadera distribución del electrón en la molécula.

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO — Conjunción de conceptos

El azufre elemental es un sólido amarillo que consiste en moléculas S_8. La estructura de la molécula S_8 es un anillo plegado de ocho miembros (figura 7.26). Al calentar el azufre elemental a altas temperaturas se producen moléculas de S_2 gaseoso.

$$S_8(s) \longrightarrow 4\,S_2(g)$$

a) ¿Cuál elemento del periodo 2 tiene la configuración electrónica más similar a la del azufre? ***b***) Utilice el modelo RPECV para predecir los ángulos de enlace S—S—S en la molécula S_8 y la hibridación del S en S_8. ***c***) Utilice la teoría de OM para predecir el orden de enlace azufre-azufre en S_2. ¿Espera que esta molécula sea diamagnética o paramagnética? ***d***) Utilice las entalpías de enlace promedio (tabla 8.4) para estimar la variación de la entalpía en esta reacción. ¿Es una reacción exotérmica o endotérmica?

SOLUCIÓN

a) El azufre es un elemento del grupo 6A con una configuración electrónica igual a $[Ne]3s^2 3p^4$. Es de esperarse que sea electrónicamente similar al oxígeno (configuración electrónica $[He]2s^2 2p^4$), el cual se encuentra justo arriba en la tabla periódica.

b) La estructura de Lewis del S_8 es

Existe un enlace sencillo entre cada par de átomos de S y dos pares de electrones de no enlace en cada átomo de S. De esta manera, es posible ver cuatro dominios de electrones alrededor de cada átomo de S y esperaríamos que tuviera una geometría de dominio de electrones tetraédrica que correspondiera a la hibridación sp^3. Debido a los pares de no enlace, esperaríamos que los ángulos S—S—S fueran de alguna forma menores a 109.5°, el ángulo del tetraedro. Experimentalmente, el ángulo S—S—S en S_8 es de 108°, lo que concuerda con la predicción. De manera interesante, si S_8 fuera un anillo plano, tendría ángulos en S—S—S de 135°. En vez de ello, el anillo S_8 se pliega para acomodar los ángulos más pequeños debidos a la hibridación sp^3.

c) Los OM de S_2 son totalmente análogos a los de O_2, aunque los OM de S_2 están construidos a partir de los orbitales atómicos 3*s* y 3*p* del azufre. Además, S_2 tiene el mismo número de electrones de valencia que O_2. De esta manera, por analogía con O_2, se esperaría que S_2 tenga un orden de enlace de 2 (un enlace doble) y que sea paramagnético con dos electrones no apareados en los orbitales moleculares $\pi^{\star}_{3p}$ de S_2.

d) Consideremos la reacción en la cual la molécula de S_8 se separa en cuatro moléculas de S_2. A partir de los incisos *b*) y *c*), vemos que S_8 tiene enlaces sencillos S—S y que S_2 tiene enlaces dobles S═S. Por lo tanto, durante el curso de la reacción se rompen ocho enlaces sencillos formando cuatro enlaces dobles S═S. Podemos estimar la entalpía de la reacción utilizando la ecuación 8.12 y las entalpías de enlace promedio de la tabla 8.4.

$$\Delta H_{rxn} = 8\,D(\text{S—S}) - 4\,D(\text{S═S}) = 8(266\text{ kJ}) - 4(418\text{ kJ}) = +456\text{ kJ}$$

Recuerde que D(X—Y) representa los enlaces de entalpía X—Y. Debido a que $\Delta H_{rxn} > 0$, la reacción es endotérmica. (Sección 5.4) El valor tan positivo del ΔH_{rxn} sugiere que se requieren temperaturas elevadas para que se lleve a cabo la reacción.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 9.1 La forma tridimensional y el tamaño de las moléculas están determinados por sus **ángulos de enlace** y longitudes de enlace. Las moléculas con un átomo central A rodeadas por *n* átomos B, expresadas como AB_n, adoptan un número de diferentes formas geométricas, que dependen del valor de *n* y de los átomos particulares implicados. En la gran mayoría de los casos, estas geometrías están relacionadas con cinco formas básicas (lineal, piramidal trigonal, tetraédrica, bipiramidal trigonal y octaédrica).

SECCIÓN 9.2 El **modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia** (**RPECV**) racionaliza las geometrías moleculares de acuerdo con las repulsiones entre los **dominios de electrones**, los cuales son regiones alrededor de un átomo central en las que es probable encontrar electrones. Los **pares de enlace** de electrones, aquellos implicados en la formación de enlaces, y los **pares de no enlace** de electrones, también llamados **pares solitarios**, crean dominios de electrones alrededor de un átomo. De acuerdo con el modelo RPECV, los dominios de electrones se orientan a sí mismos para disminuir al mínimo las repulsiones electrostáticas; es decir, permanecen tan separados como sea posible. Los dominios de electrones de pares de no enlace ejercen repulsiones ligeramente mayores que las de los pares de enlace, lo que conduce a ciertas posiciones preferidas para los pares de no enlace y a la desviación de los ángulos de enlace de los valores ideales. Los dominios de electrones de enlaces múltiples ejercen repulsiones ligeramente mayores que las de los enlaces sencillos. Al arreglo de los dominios de electrones alrededor de un átomo central se le llama **geometría de dominio de electrones**, mientras que el arreglo de los átomos se conoce como **geometría molecular**.

SECCIÓN 9.3 El momento dipolar de una molécula poliatómica depende de la suma vectorial de los momentos dipolares asociados con los enlaces individuales, llamados **dipolos de enlace**. Ciertas formas moleculares, como la AB_2 lineal y la AB_3 trigonal plana, causan que los dipolos de enlace se eliminen, produciendo una molécula no polar, la cual tiene un momento dipolar igual a cero. En otras formas, como la AB_2 angular y la AB_3 piramidal trigonal, los dipolos de enlace no se eliminan, y la molécula resulta polar (es decir, tendrá un momento dipolar diferente de cero).

SECCIÓN 9.4 La **teoría del enlace de valencia** es una extensión del concepto de Lewis de los enlaces de pares de electrones. En la teoría del enlace de valencia, los enlaces covalentes se forman cuando los orbitales atómicos de los átomos vecinos se **traslapan** entre sí. La región de traslape es de baja energía, o de gran estabilidad, para los dos electrones, debido a su atracción hacia dos núcleos. Cuanto mayor sea el traslape entre dos orbitales, más fuerte será el enlace que se forme.

SECCIÓN 9.5 Para ampliar los conceptos respecto a la teoría del enlace de valencia a las moléculas poliatómicas, debemos imaginar la combinación de los orbitales *s*, *p* y, en ocasiones, *d* para formar **orbitales híbridos**. El proceso de **hibridación** da lugar a orbitales atómicos híbridos que tienen un lóbulo grande dirigido a traslaparse con orbitales de otro átomo para formar un enlace. También es posible que los orbitales híbridos acomoden pares de no enlace. Un modo particular de hibridación puede asociarse con cada una de las tres geometrías comunes de dominios de electrones (lineal = *sp*; trigonal plana = sp^2; tetraédrica = sp^3).

SECCIÓN 9.6 Los enlaces covalentes en los que la densidad electrónica está a lo largo de la recta que conecta a los átomos (el eje internuclear) se denominan **enlaces sigma** (σ). Los enlaces también se pueden formar mediante los traslapes laterales de los orbitales *p*. A dicho enlace se le conoce como **enlace pi** (π). Un enlace doble, como el de C_2H_4, consiste en un enlace σ y un enlace π; un enlace triple, como el de C_2H_2, consiste en un enlace σ y dos enlaces π. La formación de un enlace π requiere que las moléculas adopten una orientación específica; por ejemplo, los dos grupos CH_2 en el C_2H_4 deben estar en el mismo plano. Como resultado, la presencia de enlaces π da rigidez a las moléculas. En las moléculas que tienen enlaces múltiples y más de una estructura de resonancia, como el C_6H_6, los enlaces π están **deslocalizados**; es decir, los enlaces π están distribuidos entre varios átomos.

SECCIÓN 9.7 La **teoría del orbital molecular** es otro modelo utilizado para describir los enlaces de las moléculas. En este modelo, los electrones existen dentro de los estados de energía permitidos llamados **orbitales moleculares** (**OM**). Un OM se puede extender sobre todos los átomos de una molécula. Como en un orbital atómico, un orbital molecular tiene una energía definida y puede aceptar dos electrones de espines opuestos. Podemos pensar en los orbitales moleculares como se estuvieran construidos por la combinación de orbitales atómicos en diferentes centros. En el caso más sencillo, la combinación de dos orbitales atómicos conduce a la formación de dos OM, uno de baja energía y el otro de energía mayor con respecto a los orbitales atómicos. El OM de menor energía concentra densidad de carga en la región entre los núcleos y se llama **orbital molecular de enlace**. El OM de mayor energía excluye los electrones de la región entre los núcleos y se conoce como **orbital molecular de antienlace**. La ocupación de OM de enlace favorece la formación de enlaces, mientras que la ocupación de OM de antienlace es desfavorable. Los OM de enlace y de antienlace formados por la combinación de orbitales *s* son **orbitales moleculares sigma** (σ); se encuentran en el eje internuclear.

La combinación de los orbitales atómicos y las energías relativas de los orbitales moleculares se pueden mostrar mediante un **diagrama de niveles de energía** (o de **orbitales moleculares**). Cuando el número adecuado de electrones se coloca dentro de los OM, podemos calcular el **orden de enlace** de un enlace, que es la mitad de la diferencia entre el número de electrones de los OM de enlace y el número de electrones de los OM de antienlace. Un orden de enlace igual a 1 corresponde a un enlace sencillo, y así sucesivamente. El orden de enlace puede ser un número fraccionario.

SECCIÓN 9.8 Los electrones de los orbitales internos no contribuyen al enlace entre los átomos, de manera que la descripción de un orbital molecular, por lo regular, debe considerar solo los electrones que se encuentran en las subcapas más externas. Para describir los OM de las moléculas diatómicas homonucleares del periodo 2, debemos considerar los OM que se pueden formar mediante la combinación de orbitales *p*. Los orbitales *p* que se apuntan directamente entre sí pueden formar OM de enlace σ y de antienlace σ^*. Los orbitales *p* que están orientados de manera perpendicular hacia el eje internuclear se combinan para formar **orbitales moleculares pi** (π). En las moléculas diatómicas, los orbitales moleculares π se encuentran como un par de OM degenerados (con la misma energía) de enlace y un par de OM degenerados de antienlace. Se espera que el OM de enlace σ_{2p} tenga menor energía que los OM de enlace π_{2p} debido a que el traslape de los orbitales es mayor en los orbitales *p* dirigidos a lo largo del eje internuclear. Sin embargo, este ordenamiento se invierte en B_2, C_2 y N_2 debido a la interacción entre los orbitales atómicos 2*s* y 2*p* de átomos diferentes.

La descripción del orbital molecular de las moléculas diatómicas del periodo 2 da lugar a órdenes de enlace de acuerdo con las estructuras de Lewis de estas moléculas. Además, el modelo predice de manera correcta que O_2 debe exhibir **paramagnetismo,** lo que conduce a la atracción de una molécula dentro de un campo magnético debido a que tiene electrones no apareados. Las moléculas en las cuales todos los electrones están apareados exhiben **diamagnetismo**, lo que conduce a una repulsión débil de un campo magnético.

HABILIDADES CLAVE

- Describir las formas tridimensionales de las moléculas mediante el modelo RPECV. (Sección 9.2)
- Determinar si una molécula es polar o no polar con base en su geometría y los momentos dipolares de los enlaces individuales. (Sección 9.3)
- Explicar el papel del traslape en la formación de enlaces covalentes. (Sección 9.4)
- Especificar el estado de hibridación de los átomos en moléculas con base en las estructuras moleculares observadas. (Sección 9.5)
- Esquematizar la manera en que los orbitales se traslapan para formar enlaces sigma (σ) y pi (π). (Sección 9.6)
- Explicar la existencia de enlaces π deslocalizados en moléculas como el benceno. (Sección 9.6)
- Explicar el concepto de orbitales de enlace y de antienlace. (Sección 9.7)
- Dibujar orbitales moleculares y diagramas de niveles de energía, y colocar los electrones en ellos para obtener los órdenes de enlace y las configuraciones electrónicas de las moléculas diatómicas mediante la teoría del orbital molecular. (Secciones 9.7 y 9.8)
- Comprender las relaciones entre orden de enlace, fuerza de enlace (entalpía de enlace) y longitud de enlace. (Sección 9.8)

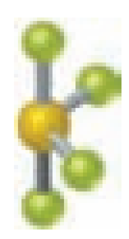
ECUACIÓN CLAVE

- Orden de enlace $= \frac{1}{2}$ (número de electrones de enlace $-$ número de electrones de antienlace) [9.1]

EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

9.1 Cierta molécula AB_4 tiene forma de "balancín":

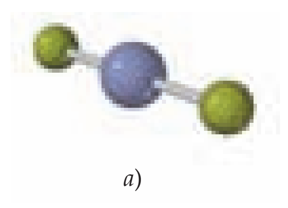


¿De cuál de las geometrías fundamentales que aparecen en la figura 9.3 podría eliminar uno o más átomos para formar una molécula en forma de balancín? [Sección 9.1]

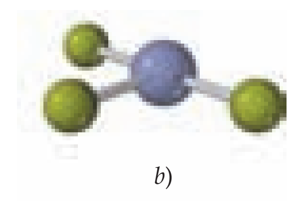
9.2 ***a***) Si los tres globos que aparecen a continuación tienen el mismo tamaño, ¿qué ángulo se forma entre el globo rojo y el globo verde? ***b***) Si agregamos más aire al globo azul de modo que se haga más grande, ¿qué sucede con el ángulo entre los globos rojo y verde? ***c***) ¿Qué aspecto del modelo RPECV se ilustra en el inciso *b*)? [Sección 9.2]



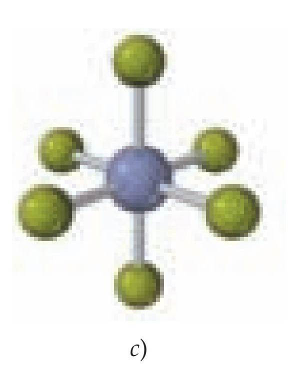
9.3 Para cada molécula *a*) - *f*), indique cuántas geometrías diferentes de dominios de electrones son congruentes con la geometría molecular que se muestra. [Sección 9.2]



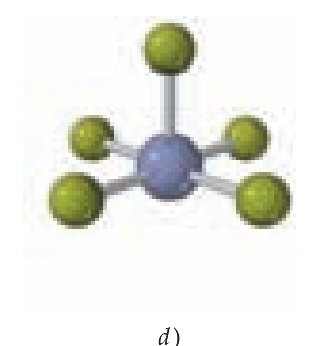
a)



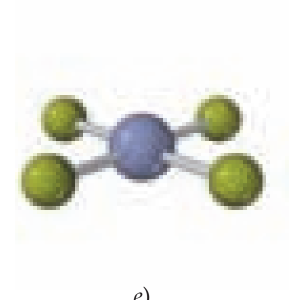
b)



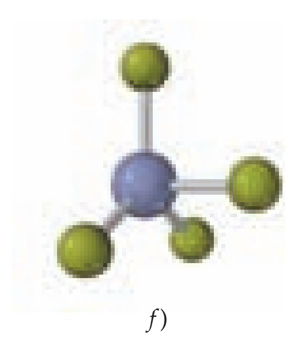
c)



d)



e)

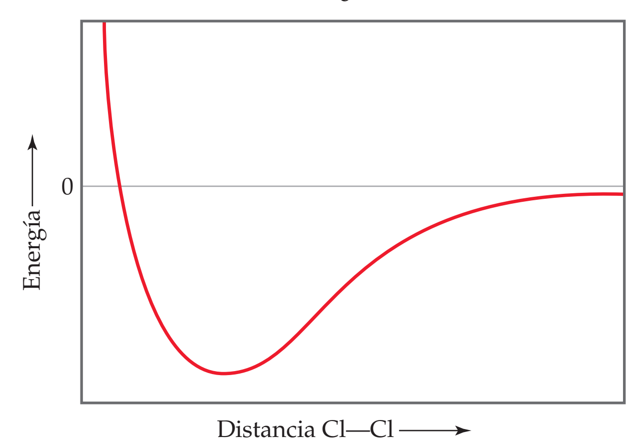


f)

9.4 La molécula que aparece a continuación es *difluorometano* (CH_2F_2), que se usa como un refrigerante llamado R-32. ***a***) De acuerdo con la estructura, ¿cuántos dominios de electrones rodean al átomo de C en esta molécula? ***b***) ¿Tendrá la molécula un momento dipolar diferente de cero? ***c***) Si la molécula es polar, ¿en qué dirección apuntará el vector del momento dipolar en la molécula? [Secciones 9.2 y 9.3]

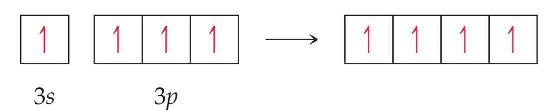


9.5 La siguiente gráfica muestra la energía potencial de dos átomos de Cl como una función de la distancia entre ellos. ***a***) ¿A qué corresponde una energía igual a cero en el diagrama? ***b***) De acuerdo con el modelo del enlace de valencia, ¿por qué la energía disminuye cuando los átomos de Cl se mueven de una separación grande a una más pequeña? ***c***) ¿Cuál es el significado de la distancia Cl—Cl en el punto mínimo de la gráfica? ***d***) ¿Por qué la energía se eleva en las distancias Cl—Cl menores que en el punto mínimo de la gráfica? ***e***) ¿Cómo podría estimar la fuerza de enlace de Cl—Cl en la gráfica? [Sección 9.4]



9.6 En la serie SiF_4, PF_3 y SF_2, calcule el ángulo de enlace de F—X—F en cada caso y explique su razonamiento. [Sección 9.2]

9.7 El diagrama de orbitales que sigue presenta la etapa final en la formación de los orbitales híbridos para el átomo de silicio. ¿Qué tipo de orbital híbrido se produce en esta hibridación? [Sección 9.5]

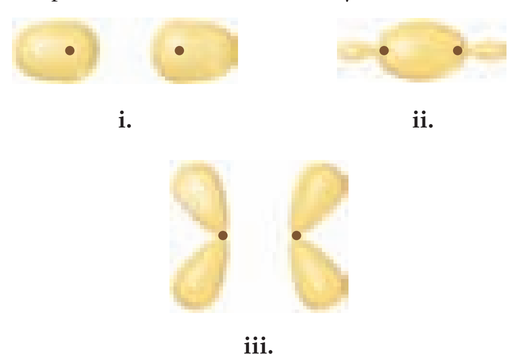


9.8 En el hidrocarburo

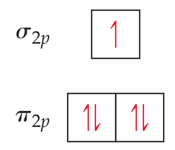
```
    H   H   H           H
    |   |   |           |
H — C = C — C — C ≡ C — C — H
            |           |
            H           H
```

a) ¿Cuál es la hibridación de cada átomo de carbono en la molécula? ***b***) ¿Cuántos enlaces σ existen en la molécula? ***c***) ¿Cuántos enlaces π? ***d***) Identifique todos los ángulos de enlace de 120° en la molécula. [Sección 9.6]

9.9 Para cada una de las siguientes representaciones de contorno de los orbitales moleculares, identifique ***a***) los orbitales atómicos (*s* o *p*) utilizados para construir el OM, ***b***) el tipo de OM (σ o π), ***c***) si el OM es de enlace o de antienlace y ***d***) la localización de planos nodales. [Secciones 9.7 y 9.8]



9.10 El diagrama que aparece a continuación muestra los OM más altos ocupados de una molécula neutra CX, donde el elemento X está en el mismo periodo de la tabla periódica que C. ***a***) Con base en el número de electrones, ¿podría determinar la identidad de X? ***b***) ¿La molécula será diamagnética o paramagnética? ***c***) Considere los OM π_{2p} de la molécula. ¿Espera que tengan una mayor contribución de orbital atómico de C, que tengan una mayor contribución de orbital atómico de X, o una combinación igual de orbitales atómicos de los dos átomos? [Sección 9.8]



FORMAS MOLECULARES: EL MODELO RPECV (secciones 9.1 y 9.2)

9.11 Una molécula AB_2 se describe como lineal, y con longitud de enlace A—B conocida. ***a***) ¿Esta información describe por completo la geometría de la molécula? ***b***) ¿A partir de esta información podría decir cuántos pares de electrones de no enlace existen alrededor del átomo A?

9.12 ***a***) El metano (CH_4) y el ion perclorato (ClO_4^-) están descritos como tetraedros. ¿Qué indica esto con respecto a sus ángulos de enlace? ***b***) La molécula de NH_3 es piramidal trigonal, mientras que el BF_3 es trigonal plana. ¿Cuál de estas moléculas es plana?

9.13 ¿De qué forma una pirámide trigonal difiere de un tetraedro en cuanto a la geometría molecular?

9.14 Describa los ángulos de enlace que se encuentran en cada una de las estructuras moleculares siguientes: ***a***) trigonal plana, ***b***) tetraédrica, ***c***) octaédrica, ***d***) lineal.

9.15 ***a***) ¿Qué se entiende por el término *dominio electrónico*? ***b***) Explique de qué manera los dominios de electrones se comportan como los globos en la figura 9.5. ¿Por qué lo hacen?

9.16 ¿Qué característica del electrón hace que los dominios electrónicos tengan un efecto en las formas moleculares?

9.17 ***a***) ¿Cómo se determina el número de dominios de electrones en una molécula o en un ion? ***b***) ¿Cuál es la diferencia entre un *dominio de electrones de enlace* y un *dominio de electrones de no enlace*?

9.18 ¿Podría esperar que el dominio de par electrónico de no enlace en NH_3 sea mayor o menor en tamaño que el correspondiente para uno en PH_3? Explique su respuesta.

9.19 ¿En cuál de estas moléculas o iones la presencia de pares de electrones de no enlace produce un efecto en forma molecular, suponiendo que todos están en estado gaseoso? ***a***) SiH_4, ***b***) PF_3, ***c***) HBr, ***d***) HCN, ***e***) SO_2.

9.20 ¿En cuál de las siguientes moléculas se puede predecir con confianza los ángulos de enlace alrededor del átomo central, y para cuál sería un poco incierto? Explique cada caso: ***a***) H_2S, ***b***) BCl_3, ***c***) CH_3I, ***d***) CBr_4, ***e***) $TeBr_4$.

9.21 ¿Cuántos pares de electrones de no enlace existen en cada una de las siguientes moléculas: ***a***) $(CH_3)_2S$; ***b***) HCN; ***c***) H_2C_2; ***d***) CH_3F?

9.22 Describa la geometría de dominios de electrones característica de cada uno de los siguientes números de dominios de electrones alrededor del átomo central: ***a***) 3, ***b***) 4, ***c***) 5, ***d***) 6.

9.23 ¿Cuál es la diferencia entre la geometría de dominios de electrones y la geometría molecular de una molécula? Utilice la molécula de agua como ejemplo para su explicación. ¿Por qué necesitamos hacer esta distinción?

9.24 Una molécula AB_3 se describe con una geometría de dominios de electrones bipiramidal trigonal. ¿Cuántos dominios de no enlace están en el átomo A? Explique.

9.25 Indique las geometrías de dominios de electrones y moleculares de una molécula, cuyos dominios de electrones en su átomo central son: ***a***) cuatro dominios de enlace y ningún dominio de no enlace, ***b***) tres dominios de enlace y dos dominios de no enlace, ***c***) cinco dominios de enlace y un dominio de no enlace, ***d***) cuatro dominios de enlace y dos dominios de no enlace.

9.26 ¿Cuáles son las geometrías de los dominios de electrones y molecular de una molécula que tiene los siguientes dominios de electrones en su átomo central? ***a***) Tres dominios de enlace y ningún dominio de no enlace, ***b***) tres dominios de enlace y un dominio de no enlace, ***c***) dos dominios de enlace y dos dominios de no enlace.

9.27 Indique las geometrías los dominios de electrones y moleculares para las siguientes moléculas y iones: ***a***) HCN, ***b***) SO_3^{2-}, ***c***) SF_4, ***d***) PF_6^-, ***e***) NH_3Cl^+, ***f***) N_3^-.

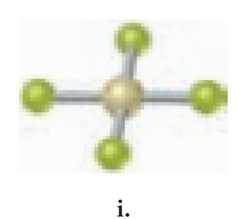
9.28 Dibuje la estructura de Lewis para cada una de las moléculas o iones, y prediga sus dominios de electrones y geometría molecular: ***a***) AsF_3, ***b***) CH_3^+, ***c***) BrF_3, ***d***) ClO^{3-}, ***e***) XeF_2, ***f***) BrO_2^-.

9.29 La siguiente figura muestra las representaciones de esferas y barras de tres posibles formas de una molécula AF_3. ***a***) Para cada forma, indique la geometría de dominios de electrones en la cual se basa la geometría molecular. ***b***) Para cada forma, ¿cuántos dominios de electrones de no enlace existen en un átomo A? ***c***) ¿Cuál de los siguientes elementos dará lugar a una molécula AF_3 con la forma en **ii**: Li, B, N, Al, P, Cl? ***d***) Nombre el elemento A que espera que de origen a la estructura AF_3 que aparece en **iii**. Explique su razonamiento.

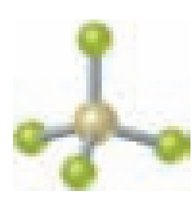


i. **ii.** **iii.**

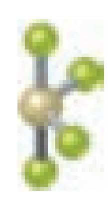
9.30 La siguiente figura presenta modelos de esferas y barras de tres formas posibles de una molécula AF_4. ***a***) Para cada forma, indique la geometría de dominios de electrones en la cual se basa su geometría molecular. ***b***) Para cada forma, ¿cuántos dominios de electrones de no enlace existen en un átomo A? ***c***) ¿Cuál de los siguientes elementos daría origen a una molécula AF_4 con la forma en **iii**: Be, C, S, Se, Si, Xe? ***d***) Nombre un elemento A que pueda dar origen a una estructura AF_4 como la que se muestra en **i**.



i.



ii.



iii.

9.31 Escriba los valores aproximados para los ángulos de enlace indicados en las siguientes moléculas:

a) H—Ö—Cl(—:Ö:)—Ö: (ángulo 1: H—O—Cl; ángulo 2: O—Cl—O)

b) H_3C—Ö—H: H—C(H)(H)—Ö—H (ángulo 3: H—C—H; ángulo 4: C—O—H)

c) H—C≡C—H (ángulo 5: H—C—C)

d) H—C(=:O:)—Ö—C(H)(H)—H (ángulo 6: H—C=O; ángulo 7: C—O—C; ángulo 8: H—C—H)

9.32 Escriba los valores aproximados para los ángulos de enlace indicados de las siguientes moléculas:

a) H—Ö—N̈=Ö (ángulo 1: H—O—N; ángulo 2: O—N=O)

b) H—C(H)(H)—C(H)=Ö (ángulo 3: H—C—H; ángulo 4: C—C=O)

c) H—N̈(H)—Ö—H (ángulo 5: H—N—H; ángulo 6: N—O—H)

d) H—C(H)(H)—C≡N: (ángulo 7: C—C≡N; ángulo 8: H—C—C)

9.33 ¿En cuál de las siguientes moléculas o iones AF_n hay más de un ángulo de enlace F—A—F: SiF_4, PF_5, SF_4, AsF_3?

9.34 Las tres especies NH_2^-, NH_3 y NH_4^+ tienen ángulos de enlace H—N—H de 105°, 107° y 109°, respectivamente. Explique esta variación en los ángulos de enlace.

9.35 ***a***) Explique por qué la molécula BrF_4^- es cuadrada plana, mientras que la BF_4^- es tetraédrica. ***b***) ¿Cómo se espera que el ángulo de enlace H—X—H varíe en la serie H_2O, H_2S, H_2Se? Explique. (*Sugerencia:* El tamaño de un dominio de par de electrones depende en parte de la electrone-gatividad del átomo central).

9.36 ***a***) Explique por qué los siguientes iones tienen diferentes ángulos de enlace: ClO_2^- y NO_2^-. Prediga el ángulo de enlace para cada caso. ***b***) Explique por qué la molécula de XeF_2 es lineal y no angular.

FORMAS Y POLARIDAD DE LAS MOLÉCULAS POLIATÓMICAS (sección 9.3)

9.37 ¿Cuál es la diferencia entre un enlace dipolo y un momento dipolar molecular?

9.38 Considere una molécula con la fórmula AX_3. Suponiendo que el enlace es polar A—X, ¿cómo espera que el momento dipolar de la molécula AX_3 cambie conforme el ángulo de enlace X—A—X aumenta de 100 a 120°?

9.39 ***a***) ¿El SCl_2 tiene un momento dipolar? Si es así, ¿hacia qué dirección apunta el dipolo neto? ***b***) ¿El $BeCl_2$ tiene un momento dipolar? Si es así, ¿hacia qué dirección apunta el dipolo neto?

9.40 ***a***) La molécula de PH_3 es polar. ¿Esta prueba experimental determina que la molécula no puede ser plana? Explique. ***b***) Resulta que la capa de ozono, O_3, tiene un momento dipolar pequeño. ¿Cómo es esto posible si todos los átomos son iguales?

9.41 ***a***) Considere las moléculas AF_3 en el ejercicio 9.29. ¿Cuál de estas tendrá un momento dipolar diferente de cero? Explique. ***b***) ¿Cuál de las moléculas AF_4 en el ejercicio 9.30 tendrá un momento dipolar cero?

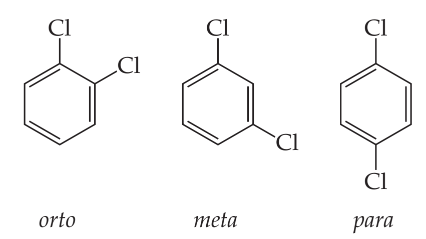
9.42 ***a***) ¿Qué condiciones se deben cumplir si una molécula con enlaces polares es no polar? ***b***) ¿Qué geometrías darán moléculas no polares para las geometrías AB_2, AB_3 y AB_4?

9.43 Prediga si cada una de las siguientes moléculas es polar o no polar: ***a***) IF, ***b***) CS_2, ***c***) SO_3, ***d***) PCl_3, ***e***) SF_6, ***f***) IF_5.

9.44 Prediga si cada una de las siguientes moléculas es polar o no polar: ***a***) CCl_4, ***b***) NH_3, ***c***) SF_4, ***d***) XeF_4, ***e***) CH_3Br, ***f***) GaH_3.

9.45 El dicloroetieno ($C_2H_2Cl_2$) tiene tres formas (isómeros), cada una de las cuales es una sustancia diferente. ***a***) Represente las estructuras de Lewis de los tres isómeros, todos los cuales tienen un enlace doble carbono-carbono. ***b***) ¿Cuál de estos isómeros tiene un momento dipolar igual a cero? ***c***) ¿Cuántas formas isoméricas puede tener el cloroetileno, C_2H_3Cl? ¿Se espera que tengan momentos dipolares?

9.46 El diclorobenceno, $C_6H_4Cl_2$, existe en tres formas (isómeros), llamadas *orto*, *meta* y *para*:



¿Cuál de estos tiene un momento dipolar diferente de cero? Explique.

TRASLAPE DE ORBITALES; ORBITALES HÍBRIDOS (secciones 9.4 y 9.5)

9.47 ***a***) ¿Qué significa el término *traslape de orbitales*? ***b***) Describa qué es un enlace químico en términos de la densidad electrónica entre dos átomos.

9.48 Represente esquemas que ilustren el traslape entre los siguientes orbitales en dos átomos: ***a***) el orbital 2*s* en cada átomo, ***b***) el orbital $2p_z$ en cada átomo (suponga que ambos átomos están en el eje *z*), ***c***) el orbital 2*s* en un átomo y el orbital $2p_z$ en el otro átomo.

9.49 Considere los enlaces de una molécula de MgH_2. ***a***) Represente la estructura de Lewis para la molécula y prediga su geometría molecular. ***b***) ¿Cuál es el esquema de hibridación utilizado en el MgH_2? ***c***) Represente uno de los enlaces de dos electrones entre el orbital híbrido del Mg y un orbital atómico 1*s* del H.

9.50 ¿Cómo esperaría que variara el grado de traslape de los orbitales atómicos en la serie IF, ICl, IBr y I_2? Explique su respuesta.

9.51 Complete los espacios en blanco en la siguiente tabla. Si la columna de la molécula está en blanco, encuentre un ejemplo que cumpla las condiciones del resto de la fila.

Molécula	Geometría de dominios de electrones	Hibridación del átomo central	¿Momento dipolar? Sí o no
CO_2			
		sp^3	Sí
		sp^3	No
	Trigonal plana		No
SF_4			
	Octaédrica		No
		sp^2	Sí
	Biparamidal trigonal		No
XeF_2			

9.52 ¿Por qué no existen orbitales híbridos sp^4 o sp^5?

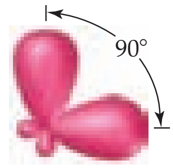
9.53 ***a***) A partir del diagrama de orbitales de un átomo de boro, describa los pasos necesarios para construir orbitales híbridos adecuados para describir los enlaces en BF_3. ***b***) ¿Cuál es el nombre que se da a los orbitales híbridos construidos en el inciso *a*)? ***c***) Elabore un esquema de los lóbulos grandes de los orbitales híbridos construidos en el inciso *a*). ***d***) ¿Existen orbitales atómicos de valencia de B que hayan quedado sin hibridar? Si es así, ¿cómo están orientados con respecto a los orbitales híbridos?

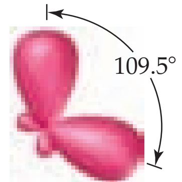
9.54 ***a***) A partir del diagrama de orbitales de un átomo de azufre, detalle los pasos necesarios para construir los orbitales híbridos adecuados para describir los enlaces en el SF_2. ***b***) ¿Cuál es el nombre que se da a los orbitales híbridos construidos en *a*)? ***c***) Represente los lóbulos grandes de los orbitales híbridos construidos en el inciso *a*). ***d***) ¿El esquema de hibridación del inciso *a*) sería adecuado para el SF_4? Explique.

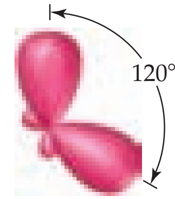
9.55 Indique la hibridación del átomo central en ***a***) BCl_3, ***b***) $AlCl_4^-$, ***c***) CS_2, ***d***) GeH_4.

9.56 ¿Cuál es la hibridación del átomo central en ***a***) $SiCl_4$, ***b***) HCN, ***c***) SO_3, ***d***) $TeCl_2$?

9.57 Aquí se presentan tres pares de orbitales híbridos, cada juego con un ángulo característico. Para cada par, determine el tipo de hibridación, en su caso, que podría dar lugar a orbitales híbridos en el ángulo especificado.







9.58 ***a***) ¿Qué geometría e hibridación del átomo central se puede esperar de la serie BH_4^-, CH_4, NH_4^+? ***b***) ¿Qué se puede esperar de la magnitud y dirección de los dipolos de enlace de esta serie? ***c***) Escriba las fórmulas de las especies análogas de los elementos del periodo 3; ¿se espera que tengan la misma hibridación en el átomo central?

ENLACES MÚLTIPLES (sección 9.6)

9.59 ***a***) Elabore un dibujo que muestre la manera en que los orbitales *p* de dos átomos diferentes se combinan para formar un enlace sigma. ***b***) Esquematice un enlace π construido a partir de los orbitales *p*. ***c***) Por lo general, ¿cuál es más fuerte, un enlace σ o un enlace π? Explique. ***d***) ¿Pueden dos orbitales *s* formar un enlace π? Explique su respuesta.

9.60 ***a***) Si los orbitales atómicos de valencia de un átomo son *sp* híbridos, ¿cuántos orbitales *p* permanecen sin hibridar en la capa de valencia? ¿Cuántos enlaces π puede formar el átomo? ***b***) Imagine que puede mantener dos átomos enlazados, girarlos y no modificar la longitud del enlace. ¿Sería más fácil hacerlos girar alrededor de un enlace σ sencillo o alrededor de un enlace (σ más π) doble, o sería lo mismo? Explique su respuesta.

9.61 ***a***) Dibuje estructuras de Lewis para el etano (C_2H_6), el etileno (C_2H_4) y el acetileno (C_2H_2). ***b***) ¿Cuál es la hibridación de los átomos de carbono en cada molécula? ***c***) Prediga qué moléculas, si existen, son planas. ***d***) ¿Cuántos enlaces σ y π existen en cada molécula? ***e***) Suponga que el silicio puede formar moléculas que son precisamente las análogas del etano, etileno y acetileno. ¿Cómo describiría el enlace respecto al Si, en términos de orbitales híbridos? El silicio no forma fácilmente algunos de los compuestos análogos que contienen enlaces π. ¿Por qué podría ser este el caso?

9.62 Los átomos de nitrógeno en la molécula de N_2 participan en enlaces múltiples, mientras que los de la hidracina, N_2H_4, no lo hacen. ***a***) Dibuje las estructuras de Lewis para ambas moléculas. ***b***) ¿Cuál es la hibridación de los átomos de nitrógeno en cada molécula? ***c***) ¿Qué molécula tiene un enlace N—N más fuerte?

9.63 El propileno, C_3H_6, es un gas que se utiliza para formar un importante polímero llamado polipropileno. Su estructura de Lewis es

```
   H   H   H
   |   |   |
H—C═C—C—H
           |
           H
```

a) ¿Cuál es el número total de electrones de valencia en la molécula de propileno? ***b***) ¿Cuántos de los electrones de valencia se utilizan para formar enlaces σ en la molécula? ***c***) ¿Cuántos electrones de valencia se utilizan para formar enlaces π? ***d***) ¿Cuántos electrones de valencia permanecen como pares de no enlace en la molécula? ***e***) ¿Cuál es la hibridación de cada átomo de carbono en la molécula?

9.64 El acetato de etilo, $C_4H_8O_2$, es una sustancia aromática utilizada tanto como disolvente como para potenciar los aromas. Su estructura de Lewis es:

```
   H  :O:      H   H
   |   ‖       |   |
H—C—C—Ö—C—C—H
   |           |   |
   H           H   H
```

a) ¿Cuál es la hibridación de cada uno de los átomos de carbono de la molécula? ***b***) ¿Cuál es el número total de electrones de valencia en el acetato de etilo? ***c***) ¿Cuántos de los electrones de valencia se utilizan para formar enlaces σ en la molécula? ***d***) ¿Cuántos electrones de valencia se utilizan para formar enlaces π? ***e***) ¿Cuántos electrones de valencia permanecen como pares de no enlace en la molécula?

9.65 Considere la estructura de Lewis de la glicina, el aminoácido más sencillo:

```
       H  :O:
       |   ‖
H—N̈—C—C—Ö—H
   |   |
   H   H
```

a) ¿Cuáles son los ángulos de enlace aproximados relacionados con los dos átomos de carbono? ¿Cuáles son las hibridaciones de los orbitales en cada uno de ellos? ***b***) ¿Cuáles son las hibridaciones de los orbitales en los dos átomos de oxígeno y el átomo de nitrógeno? ¿Cuáles son los ángulos de enlace aproximados en el nitrógeno? ***c***) ¿Cuál es el número total de enlaces σ en toda la molécula? ¿Cuál es el número total de enlaces π?

9.66 El ácido acetilsalicílico, mejor conocido como aspirina, tiene la siguiente estructura de Lewis:

```
        H      :O:
        |       ‖ 2
 H     C       C—Ö—H
  \  //  \    /
   C      C
1  |      ‖  3        H
   C      C           |
  /  \\  /  \         |
 H     C      Ö—C—C—H
        |       ‖   |
        H      :O:  H
```

a) ¿Cuáles son los valores aproximados de los ángulos de enlace marcados con 1, 2 y 3? ***b***) ¿Cuáles orbitales híbridos se utilizan alrededor del átomo central de cada uno de estos ángulos? ***c***) ¿Cuántos enlaces σ existen en la molécula?

9.67 ***a***) ¿Cuál es la diferencia entre un enlace π localizado y uno deslocalizado? ***b***) ¿Cómo puede determinar si una molécula o un ion exhiben un enlace π deslocalizado? ***c***) ¿El enlace π en NO_2^- es localizado o deslocalizado?

9.68 ***a***) Escriba una estructura de Lewis para SO_3 y determine la hibridación del átomo de S. ***b***) ¿Existen otras estructuras de Lewis equivalentes para la molécula? ***c***) ¿Esperaría que SO_3 exhiba un enlace π deslocalizado? Explique.

9.69 Prediga la geometría molecular de cada una de las siguientes moléculas:

a) H—C≡C—C≡C—C≡N

b)
```
H—O—C—C—O—H
     ‖  ‖
     O  O
```

c) H—N═N—H

9.70 ¿Qué hibridación se puede esperar para el átomo indicado en rojo en cada una de las siguientes especies?
a) $CH_3CO_2^-$; ***b***) PH_4^+; ***c***) AlF_3; ***d***) $H_2C{=}CH{-}CH_2^+$

ORBITALES MOLECULARES Y SEGUNDA FILA DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS (secciones 9.7 y 9.8)

9.71 ***a***) ¿Cuál es la diferencia entre orbitales híbridos y orbitales moleculares? ***b***) ¿Cuántos electrones se pueden colocar en cada OM de una molécula? ***c***) Los orbitales moleculares de antienlace, ¿pueden contener electrones?

9.72 ***a***) Si combina dos orbitales atómicos de dos átomos diferentes para formar un nuevo orbital, ¿se trata de un orbital híbrido o de un orbital molecular? ***b***) Si combina dos orbitales atómicos en *un* átomo para formar un nuevo orbital, ¿es un orbital

híbrido o un orbital molecular? *c*) ¿Se aplica el principio de exclusión de Pauli (sección 6.7) a los OM? Explique.

9.73 Considere el ion H_2^+. ***a***) Realice un esquema de los orbitales moleculares del ion y represente su diagrama de niveles de energía. ***b***) ¿Cuántos electrones hay en el ion H_2^+? ***c***) Represente las configuraciones del ion en términos de sus OM. ***d***) ¿Cuál es el orden de enlace en H_2^+? ***e***) Suponga que el ion se excita mediante una luz, de tal modo que un electrón se mueve de un nivel de energía más bajo a un OM de mayor energía. ¿Espera que el estado de excitación del ion H_2^+ sea estable o no? Explique su respuesta.

9.74 ***a***) Elabore un esquema de los orbitales moleculares del ion H_2^- y represente su diagrama de niveles de energía. ***b***) Escriba la configuración electrónica del ion en términos de sus OM. ***c***) Calcule el orden de enlace en H_2^-. ***d***) Suponga que se excita el ion mediante luz, de tal modo que un electrón se mueve desde un orbital molecular de menor energía a uno de mayor energía. ¿Esperaría que el ion excitado sea estable? Explique su respuesta.

9.75 Represente una imagen que muestre los tres orbitales $2p$ de un átomo y los tres orbitales $2p$ de otro átomo. ***a***) Imagine que los átomos se acercan para enlazarse. ¿Cuántos enlaces σ pueden formar los dos conjuntos de orbitales $2p$ entre sí? ***b***) ¿Cuántos enlaces π pueden formar los dos conjuntos de orbitales $2p$ entre sí? ***c***) ¿Cuántos orbitales de antienlace y de qué tipo se pueden formar a partir de los dos conjuntos de orbitales $2p$?

9.76 ***a***) ¿Cuál es la probabilidad de encontrar un electrón en el eje internuclear si el electrón ocupa un orbital molecular π? ***b***) Para una molécula diatómica homonuclear, ¿qué similitudes y diferencias hay entre el OM π_{2p} formado de los orbitales atómicos $2p_x$ y OM π_{2p} elaborado a partir de los orbitales atómicos $2p_y$? ***c***) ¿De qué manera los OM π^{*}_{2p} formados a partir de los orbitales atómicos $2p_x$ y $2p_y$ difieren respecto de los OM π_{2p} en términos de energías y de la distribución de electrones?

9.77 ***a***) ¿Cuáles son las relaciones entre orden de enlace, longitud de enlace, y energía de enlace? ***b***) De acuerdo con la teoría del orbital molecular, ¿espera que exista el Be_2 o el Be_2^+? Explique.

9.78 Explique: ***a***) el ion *peróxido*, O_2^{2-}, tiene una longitud de enlace más larga que la del ion *superóxido*, O_2^-. ***b***) Las propiedades magnéticas de B_2 son congruentes con los OM π_{2p} que tienen menos energía que los OM σ_{2p}. ***c***) El ion O_2^{2+} tiene un enlace O—O más fuerte que el propio O_2.

9.79 ***a***) ¿Qué significa el término *diamagnetismo*? ***b***) ¿Cómo puede una sustancia diamagnética responder a un campo magnético? ***c***) ¿Cuál de los siguientes iones espera usted que sea diamagnético: N_2^{2-}, O_2^{2-}, Be_2^{2+}, C_2^- ?

9.80 ***a***) ¿Qué significa el término *paramagnetismo*? ***b***) ¿Cómo se puede determinar de manera experimental si una sustancia es paramagnética? ***c***) ¿Cuál de los siguientes iones esperaría que fuera paramagnético: O_2^+, N_2^{2-}, Li_2^+, O_2^{2-}? Para los iones que son paramagnéticos, determine el número de electrones no apareados.

9.81 Utilizando las figuras 9.35 y 9.43 como guías, dibuje la configuración electrónica de los orbitales moleculares de ***a***) B_2^+, ***b***) Li_2^+, ***c***) N_2^+, ***d***) Ne_2^{2+}. En cada caso, indique si la adición de un electrón al ion incrementaría o disminuiría el orden de enlace de las especies.

9.82 Si suponemos que los diagramas de niveles de energía para las moléculas diatómicas homonucleares que aparecen en la figura 9.43 se pueden aplicar a las moléculas diatómicas y a los iones heteronucleares, prediga el orden de enlace y el comportamiento magnético de ***a***) CO^+, ***b***) NO^-, ***c***) OF^+, ***d***) NeF^+.

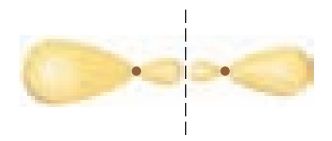
9.83 Determine las configuraciones electrónicas para el CN^+, CN y CN^-. ***a***) ¿Cuáles especies tienen el enlace C—N más fuerte? ***b***) ¿Cuáles especies, si existen, tienen electrones no apareados?

9.84 ***a***) La molécula de óxido nítrico, NO, pierde un electrón con facilidad para formar el ion NO^+. ¿Por qué esto es congruente con la estructura electrónica del NO? ***b***) Prediga el orden de las fuerzas de enlace de N—O en NO, NO^+ y NO^-, y describa las propiedades magnéticas de cada uno. ***c***) ¿Con cuáles moléculas diatómicas homonucleares neutras los iones NO^+ y NO^- son isoelectrónicos (con el mismo número de electrones)?

[9.85] Considere los orbitales moleculares de la molécula de P_2. Suponga que los OM diatómicos del tercer periodo de la tabla periódica son análogos a los del segundo periodo. ***a***) ¿Cuáles orbitales atómicos de valencia de P se utilizan para construir los OM de P_2? ***b***) La siguiente figura muestra un esquema de uno de los OM de P_2. ¿Cuál es la etiqueta de este OM? ***c***) En el caso de la molécula P_2, ¿cuántos electrones ocupan el OM de la figura? ***d***) ¿Espera que la molécula de P_2 sea diamagnética o paramagnética? Explique.



[9.86] La molécula de bromuro de yodo, IBr, es un *compuesto interhalógeno*. Suponga que los orbitales moleculares del IBr son análogos a la molécula diatómica homonuclear F_2. ***a***) ¿Cuáles orbitales atómicos de valencia de I y de Br se utilizan para construir los OM del IBr? ***b***) ¿Cuál es el orden de enlace de la molécula de IBr? ***c***) Uno de los OM de valencia del IBr aparece a continuación. ¿Por qué las contribuciones de estos orbitales atómicos a estos OM son de diferente tamaño? ***d***) ¿Cuál es la etiqueta para este OM? ***e***) En el caso de la molécula de IBr, ¿cuántos electrones ocupan el OM?



EJERCICIOS ADICIONALES

9.87 ***a***) ¿Cuál es el fundamento físico para el modelo RPECV? ***b***) Al aplicar el modelo RPECV, contamos con un enlace doble o triple como un solo dominio de electrones. ¿Por qué se justifica esto?

9.88 ¿Cuál es la base fundamental sobre la que se asignan electrones a los dominios de electrones en pares y con sus espines apareados?

9.89 Las moléculas SiF_4, SF_4 y XeF_4 tienen fórmulas moleculares del tipo AF_4, pero tienen geometrías moleculares diferentes. Prediga la forma de cada molécula y explique por qué difieren las formas.

9.90 Considere la molécula PF_4Cl. ***a***) Dibuje una estructura de Lewis para la molécula y prediga su geometría de dominios de electrones. ***b***) ¿Cuál espera que ocupe mayor espacio, un enlace P—F o un enlace P—Cl? Explique su respuesta. ***c***) Prediga la geometría molecular del PF_4Cl. ¿De qué manera su respuesta al inciso *b*) influye en la respuesta de este inciso? ***d***) ¿Espera que la molécula se distorsione de su geometría de dominios de electrones ideal? Si es así, ¿cómo sería esta distorsión?

[9.91] Los vértices del tetraedro corresponden a los cuatro vértices alternados de un cubo. Mediante la geometría analítica, demuestre que el ángulo que se forma al conectar dos de los vértices a un punto en el centro del cubo es de 109°, el ángulo característico para las moléculas tetraédricas.

9.92 A partir de las estructuras de Lewis, determine el número de enlaces σ y enlaces π en cada una de las siguientes moléculas o iones: ***a***) CO_2; ***b***) cianógeno $(CN)_2$; ***c***) formaldehído, H_2CO;

d) ácido fórmico, HCOOH, el cual tiene un átomo de H y dos átomos de O unidos al C.

9.93 La molécula de ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$, confiere a la leche agria su desagradable sabor ácido. ***a***) Represente la estructura de Lewis para la molécula, suponiendo que el carbono siempre forma cuatro enlaces en sus compuestos estables. ***b***) ¿Cuántos enlaces π y cuántos enlaces σ existen en la molécula? ***c***) ¿Cuál enlace CO es el más corto en la molécula? ***d***) ¿Cuál es la hibridación de los orbitales atómicos alrededor de cada átomo de carbono asociado con dicho enlace corto? ***e***) ¿Cuáles son los ángulos de enlace aproximados alrededor de cada átomo de carbono en la molécula?

9.94 La molécula de PF_3 tiene un momento dipolar de 1.03 D, pero el BF_3 tiene un momento dipolar igual a cero. ¿Cómo explica la diferencia?

9.95 Una molécula AB_5 adopta la geometría que se muestra aquí. ***a***) ¿Cuál es el nombre de esta geometría? ***b***) ¿Cree que hay algunos pares de electrones de no enlace sobre el átomo A? ¿Por qué? ***c***) Supongamos que los átomos B son átomos de halógeno. ¿Puede determinar a qué grupo único en la tabla periódica pertenece el átomo A?



9.96 Existen dos compuestos de la fórmula $Pt(NH_3)_2Cl_2$:

```
     NH3              Cl
      |                |
Cl — Pt — Cl     Cl — Pt — NH3
      |                |
     NH3              NH3
```

El compuesto de la derecha, *cisplatino*, se utiliza en la terapia contra el cáncer. El compuesto de la izquierda, *transplatino*, es ineficaz para el tratamiento contra el cáncer. Ambos compuestos tienen una geometría cuadrada plana. ***a***) ¿Cuál compuesto tiene un momento dipolar diferente de cero? ***b***) La razón por la cual el cisplatino es un buen medicamento contra el cáncer es porque se une fuertemente al ADN. Las células cancerígenas se dividen con rapidez, lo que produce mucho ADN. En consecuencia, el cisplatino mata a las células cancerígenas más rápido que a las células normales. Sin embargo, dado que las células normales también elaboran ADN, el cisplatino también ataca a las células sanas, lo que provoca efectos colaterales desagradables. La forma en que ambas moléculas se unen al ADN está relacionada con los iones Cl^- que salen del ion Pt, para reemplazarlos por dos nitrógenos en el ADN. Dibuje un esquema en el cual una línea vertical larga represente un fragmento de ADN. También dibuje los fragmentos de $Pt(NH_3)_2$ del cisplatino y del transplatino mediante su forma adecuada. Puede representarlos también unidos a su línea de ADN. ¿Podría explicar a partir de su representación por qué la forma del cisplatino ocasiona que se una al ADN de manera más efectiva que el transplatino?

[9.97] Las longitudes de enlace O—H en la molécula de agua (H_2O) son de 0.96 Å, y el ángulo de enlace H—O—H es de 104.5°. El momento dipolar de la molécula de agua es de 1.85 D. ***a***) ¿En qué direcciones apuntan los dipolos de los enlaces O—H? ¿En qué dirección apunta el vector del momento dipolar de la molécula de agua? ***b***) Calcule la magnitud del dipolo de enlace de los enlaces O—H. (*Nota:* Necesitará utilizar la suma de vectores para hacerlo). ***c***) Compare su respuesta del inciso *b*) con los momentos dipolares de los halogenuros de hidrógeno (tabla 8.3). ¿Es congruente su respuesta con la electronegatividad relativa del oxígeno?

[9.98] La reacción de tres moléculas de flúor gaseoso con un átomo de Xe produce la sustancia hexafluoruro de xenón, XeF_6;

$$Xe(g) + 3\,F_2(g) \longrightarrow XeF_6(s)$$

a) Dibuje la estructura de Lewis para el XeF_6. ***b***) Si intenta utilizar el modelo RPECV para predecir la geometría molecular del XeF_6, se meterá en un problema. ¿Cuál será? ***c***) ¿Qué podría hacer para resolver la dificultad en el inciso *b*)? ***d***) La molécula de IF_7 tiene una estructura bipiramidal pentagonal (cinco átomos de flúor ecuatoriales en los vértices de un pentágono regular y dos átomos de flúor axiales). Con base en la estructura del IF_7, sugiera una estructura para el XeF_6.

[9.99] La estructura de Lewis para el aleno es

```
H           H
 \         /
  C ═ C ═ C
 /         \
H           H
```

Represente un diagrama de la estructura de este modelo que sea análogo a la figura 9.25. Además, conteste a la tres preguntas siguientes: ***a***) ¿La molécula es plana? ***b***) ¿Tiene un momento dipolar diferente de cero? ***c***) ¿Podría describir al enlace del aleno como deslocalizado? Explique.

[9.100] El ion azida, N_3^-, es lineal con dos enlaces N—N de igual longitud, 1.16 Å. ***a***) Dibuje la estructura de Lewis para el ion azida. ***b***) Con respecto a la tabla 8.5, ¿se observa que la longitud de enlace N—N es congruente con su estructura de Lewis? ***c***) ¿Cuál es el esquema de hibridación que se esperaría en cada uno de los átomos de nitrógeno en N_3^-? ***d***) Muestre cuáles orbitales hibridados y no hibridados están implicados en la formación de enlaces σ y π en N_3^-. ***e***) Con frecuencia se observa que los enlaces σ implicados en un orbital híbrido *sp* son más cortos que los implicados solamente en los orbitales híbridos sp^2 o sp^3. ¿Se le ocurre proponer una razón para esto? ¿Esta reflexión es aplicable a las longitudes de enlace observadas en el N_3^-?

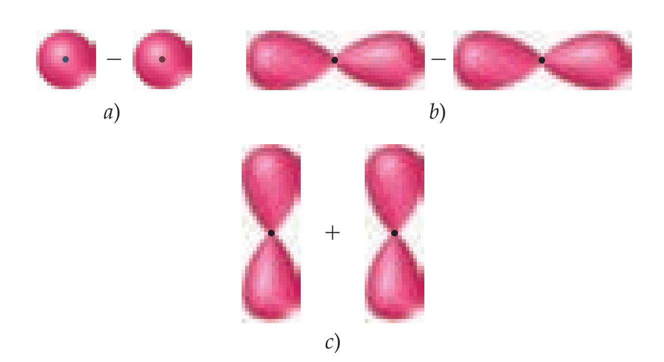
[9.101] En el ozono, O_3, los dos átomos de oxígeno en los extremos de la molécula son equivalentes entre sí. ***a***) ¿Cuál es la mejor opción de esquema de hibridación para los átomos de ozono? ***b***) Para cada una de las formas de resonancia del ozono, ¿cuáles orbitales se utilizan para formar enlaces y cuáles para contener pares de electrones de no enlace? ***c***) ¿Cuáles de los orbitales se pueden utilizar para deslocalizar los electrones π? ***d***) ¿Cuántos electrones están deslocalizados en el sistema π del ozono?

9.102 El butadieno, C_4H_6, es una molécula plana que tiene las siguientes longitudes de enlace carbono–carbono:

$$H_2C \underset{1.34\,Å}{=\!=} CH \underset{1.48\,Å}{-\!-} CH \underset{1.34\,Å}{=\!=} CH_2$$

a) Prediga los ángulos de enlace alrededor de cada uno de los átomos de carbono y represente un esquema de la molécula. ***b***) Compare las longitudes de enlace con las longitudes de enlace promedio que aparecen en la tabla 8.5. ¿Podría explicar las diferencias?

[9.103] Los siguientes esquemas muestran las funciones de onda de los orbitales atómicos (con fases) utilizadas para construir algunos de los OM de una molécula diátomica homonuclear. Para cada esquema, determine el OM resultante de la combinación de las funciones de onda de los orbitales atómicos como aparecen dibujadas. Utilice las mismas formas de representar los OM, tal y como aparecen en la sección "Una mirada de cerca" sobre las fases.



9.104 Escriba la configuración electrónica para el primer estado de excitación de N_2, es decir, el estado con el electrón de más alta energía que se mueve al siguiente nivel de energía disponible. ***a***) ¿El nitrógeno en este estado es diamagnético o paramagnético? ***b***) ¿Es más fuerte o más débil la fuerza del enlace N—N en el primer nivel de excitación en comparación con la fuerza del estado basal? Explique.

9.105 Los *colorantes azo* son orgánicos y se utilizan en muchas aplicaciones, como colorantes en las fábricas. Muchos colorantes azo son derivados de la sustancia orgánica conocida como *azobenceno*, $C_{12}H_{10}N_2$. Una sustancia estrechamente relacionada es el *hidrazobenceno*, $C_{12}H_{12}N_2$. Las estructuras de Lewis de estas dos sustancias son:

Azobenceno   Hidrazobenceno

(Recuerde la notación abreviada utilizada para el benceno). ***a***) ¿Cuál es la hibridación del átomo de N en cada una de las sustancias? ***b***) ¿Cuántos orbitales atómicos no hibridados existen en los átomos de N y de C en cada una de las sustancias? ***c***) Prediga los ángulos en N—N—C en cada una de las sustancias. ***d***) Se dice que el azobenceno tiene mayor deslocalización de sus electrones π que el *hidrazobenceno*. Explique esta afirmación considerando sus respuestas a los incisos *a*) y *b*). ***e***) Todos los átomos del azobenceno están sobre un plano, mientras que los del *hidrazobenceno* no. ¿Esta observación es consistente con la afirmación del inciso *d*)? ***f***) El azobenceno tiene un color rojo-naranja intenso, mientras que el hidrazobenceno es casi incoloro. ¿Qué molécula sería más adecuada para utilizarse en un dispositivo de conversión de energía solar? (Véase la sección "La química en acción" para obtener mayor información acerca de las celdas solares).

[9.106] ***a***) Considerando solo los orbitales atómicos de valencia de un átomo de hidrógeno y un átomo de flúor, ¿cuántos OM esperaría para la molécula de HF? ***b***) ¿Cuántos OM del inciso *a*) estarán ocupados por los electrones? ***c***) Resulta que la diferencia de energías entre los orbitales atómicos de valencia del H y del F son suficientemente diferentes, de manera que podemos ignorar la interacción del orbital 1*s* del hidrógeno con el orbital 2*s* del flúor. El orbital 1*s* del hidrógeno se combinará solo con un orbital 2*p* del flúor. Represente esquemas que muestren la orientación adecuada de los tres orbitales 2*p* del F que interactúan con un orbital 1*s* del H. ¿Cuál de los orbitales 2*p* puede realmente formar un enlace con un orbital 1*s*, suponiendo que los átomos están en el eje *z*? ***d***) En el esquema más aceptado del HF, todos los demás orbitales atómicos del flúor se mueven con la misma energía en el diagrama de niveles de energía del orbital molecular para el HF. A estos se les conoce como "orbitales de no enlace". Represente el diagrama de niveles de energía del HF utilizando esta información, y calcule el orden de enlace (los electrones de no enlace no contribuyen al orden de enlace). ***e***) Observe la estructura de Lewis para el HF. ¿Dónde se encuentran los electrones de no enlace?

[9.107] El monóxido de carbono, CO, es isoelectrónico con respecto al N_2. ***a***) Represente una estructura de Lewis para el CO que cumpla la regla del octeto. ***b***) Suponga que el diagrama de la figura 9.49 se puede utilizar para describir los OM del CO. ¿Cuál es la predicción del orden de enlace para el CO? ¿La respuesta es congruente con la estructura de Lewis que representó en el inciso *a*)? ***c***) Experimentalmente, descubrimos que los electrones de más alta energía del CO residen en un OM de tipo σ. ¿Esta observación es congruente con la figura 9.49? Si no lo es, ¿cuál modificación debemos hacer en el diagrama? ¿Cómo se relaciona esta modificación con la figura 9.45? ***d***) ¿Esperaría que los OM π_{2p} del CO tengan la misma contribución de los orbitales atómicos de los átomos de C y de O? Si la respuesta es no, ¿qué átomo tendría la mayor contribución?

9.108 El diagrama de niveles de energía en la figura 9.36 muestra que el traslape de los caminos secundarios de un par de orbitales *p* produce dos orbitales moleculares, uno de enlace y otro de antienlace. En el etileno hay un par de electrones en el orbital de enlace entre los dos carbonos. La absorción de un fotón de la longitud de onda adecuada puede dar por resultado la promoción de uno de los electrones de enlace del orbital molecular π_{2p} al π^*_{2p} ***a***) ¿Qué se puede esperar de esta transición electrónica sobre el orden de enlace carbono–carbono en el etileno? ***b***) ¿Cómo se relaciona esto con el hecho de que la absorción de un fotón de longitud de onda adecuada puede causar la rotación en torno al enlace carbono–carbono, como se describe en la sección "La química y la vida" y se muestra en la figura 9.30?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

9.109 Un compuesto formado por 2.1% de H, 29.8% de N y 68.1% de O tiene una masa molar de aproximadamente 50 g/mol. ***a***) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto? ***b***) ¿Cuál es su estructura de Lewis si el H está unido al O? ***c***) ¿Cuál es la geometría de la molécula? ***d***) ¿Cuál es la hibridación de los orbitales alrededor del átomo de N? ***e***) ¿Cuántos enlaces σ y π existen en la molécula?

9.110 El tetrafluoruro de azufre (SF_4) reacciona lentamente con O_2 para formar monóxido de tetrafluoruro de azufre (OSF_4) de acuerdo con la siguiente reacción no balanceada:

$$SF_4(g) + O_2(g) \longrightarrow OSF_4(g)$$

El átomo de O y los cuatros átomos de F en OSF_4 están enlazados a un átomo central S. ***a***) Balancee la ecuación. ***b***) Escriba la estructura de Lewis de OSF_4, en la que las cargas formales de todos los átomos sean iguales a cero. ***c***) Utilice las entalpías de enlace promedio (tabla 8.4) para estimar la entalpía de la reacción. ¿Es endotérmica o exotérmica? ***d***) Determine la geometría de dominios de electrones de OSF_4, y escriba dos posibles geometrías moleculares para la molécula, de acuerdo con la geometría de dominios de electrones. ***e***) ¿Cuál de las geometrías moleculares del inciso *d*) es más probable que se observe en la molécula? Explique su respuesta.

[9.111] Los trihalogenuros de fósforo (PX_3) muestran la siguiente variación en el ángulo de enlace X—P—X: PF_3, 96.3°; PCl_3, 100.3°; PBr_3, 101.0°; PI_3, 102.0°. Por lo general, esta tendencia se atribuye al cambio en la electronegatividad del halógeno. ***a***) Suponiendo que los dominios de electrones son del mismo tamaño, ¿qué valor de ángulo para X—P—X se predice me-

diante el modelo RPECV? ***b***) ¿Cuál es la tendencia general en el ángulo X—P—X al incrementarse la electronegatividad? ***c***) Mediante el modelo RPECV, explique la tendencia que se observa en el ángulo X—P—X al cambiar la electronegatividad de X. ***d***) De acuerdo con su respuesta del inciso *c*), prediga la estructura de $PBrCl_4$.

[9.112] La molécula 2-buteno, C_4H_8, puede experimentar un cambio geométrico llamado *isomerización cis-trans*:

H_3C / CH_3 — C=C — H / H $\longrightarrow$ H_3C / H — C=C — H / CH_3

cis-2-buteno   *trans*-2-buteno

Como explicamos en la sección “La química y la vida”, que habla sobre la química de la vista, dichas transformaciones se pueden inducir mediante la luz y son la clave de la vista humana. ***a***) ¿Cuál es la hibridación de los dos átomos centrales de carbono del 2-buteno? ***b***) La isomerización ocurre mediante la rotación alrededor del enlace central C—C. De acuerdo con la figura 9.32, explique por qué el enlace π entre los dos átomos centrales de carbono se destruye a la mitad a través de la rotación del *cis*- a *trans*-2-buteno. ***c***) De acuerdo con las entalpías de enlace promedio (tabla 8.4), ¿cuánta energía por molécula se debe suministrar para romper el enlace C—C π? ***d***) ¿Cuál es la mayor longitud de onda de luz que proporcionará fotones con energía suficiente para romper el enlace C—C π y provocará su isomerización? ***e***) ¿La longitud de onda de su respuesta al inciso *d*) se encuentra en la región visible del espectro electromagnético? Comente sobre la importancia de este resultado para la vista humana.

9.113 ***a***) Compare las entalpías de enlace (tabla 8.4) de los enlaces carbono–carbono sencillo, doble y triple para deducir una contribución promedio del enlace π a la entalpía. ¿Qué fracción de un enlace sencillo representa esta cantidad? ***b***) Haga una comparación similar de los enlaces nitrógeno–nitrógeno. ¿Qué observa? ***c***) Escriba las estructuras de Lewis de N_2H_4, N_2H_2 y N_2, y determine en cada caso la hibridación alrededor del nitrógeno. ***d***) Proponga una razón para la gran diferencia en sus observaciones de los incisos *a*) y *b*).

9.114 Utilice las entalpías de enlace promedio (tabla 8.4) para estimar el ΔH para la atomización del benceno, C_6H_6.

$$C_6H_6(g) \longrightarrow 6\,C(g) + 6\,H(g)$$

Compare este valor con el que se obtiene mediante los datos de ΔH_f° que aparecen en el apéndice C y la ley de Hess. ¿A qué atribuye la discrepancia tan grande entre los dos valores?

[9.115] Muchos compuestos de los elementos llamados metales de transición contienen enlaces directos entre los átomos metálicos. Supondremos que el eje *z* está definido como el eje de enlace metal-metal. ***a***) ¿Cuál de los orbitales 3*d* (figura 6.23) se puede utilizar para formar un enlace σ entre los átomos metálicos? ***b***) Elabore un esquema de los OM de enlace σ_{3d} y antienlace σ^*_{3d}. ***c***) De acuerdo con la sección “Una mirada de cerca” sobre las fases de los orbitales, explique por qué se genera un nodo en el OM σ^*_{3d}. ***d***) Elabore el diagrama de niveles de energía para la molécula Sc_2, suponiendo que solo es importante el orbital *3d* del inciso *a*). ***e***) ¿Cuál es el orden de enlace en Sc_2?

[9.116] Las moléculas orgánicas que aparecen a continuación son derivadas del benceno; en estas, los anillos adicionales de seis miembros están “fusionados” en los extremos de los hexágonos.

Naftaleno   Antraceno

Tetraceno

a) Determine la fórmula empírica del benceno y la de estos tres compuestos. ***b***) Suponga que se le da una muestra de uno de los compuestos. ¿Se podría utilizar un análisis de combustión para determinar sin ambigüedades de cuál de los compuestos se trata? ***c***) El naftaleno, que es el componente activo en las bolitas de naftalina, es un sólido blanco. Escriba una ecuación balanceada para la combustión del naftaleno a $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$. ***d***) Mediante el uso de la estructura de Lewis para el naftaleno que aparece a continuación y de las entalpías de enlace promedio de la tabla 8.4, estime el calor de combustión del naftaleno, en kJ/mol. ***e***) ¿Se espera que el naftaleno, el antraceno y el tetraceno tengan múltiples estructuras de resonancia? Si es así, represente las estructuras de resonancia adicionales para el naftaleno. ***f***) El benceno, el naftaleno y el antraceno son incoloros, pero el tetraceno es de color naranja. ¿Qué implica esto con respecto a las brechas de energía HOMO-LUMO relativas en estas moléculas? Véase la sección “La química en acción” acerca de los orbitales y la energía.

[9.117] Los orbitales moleculares de antienlace se pueden utilizar para formar enlaces hacia otros átomos en una molécula. Por ejemplo, los átomos de metales pueden utilizar los orbitales *d* adecuados para traslaparse con los orbitales π^*_{2p} de la molécula de monóxido de carbono. A esto se le llama retroenlace *d*–π ***a***) Represente un sistema de ejes coordenados en el cual el eje *y* es vertical en el plano del papel, y el eje *x* es horizontal. Escriba “M” en el origen para denotar un átomo metálico. ***b***) Ahora, sobre el eje *x* a la derecha de M, represente la estructura de Lewis de una molécula de CO, con el carbono más cercano a M. El eje de enlace CO debe coincidir con el eje *x*. ***c***) Dibuje el orbital π^*_{2p} de CO con fases (véase la sección “Una mirada de cerca” sobre las fases) en el plano del papel. Dos lóbulos deben apuntar hacia M. ***d***) Ahora represente el orbital de M con sus fases. ¿Puede ver cómo se traslaparán con el orbital π^*_{2p} de CO? ***e***) ¿Qué tipo de enlace se forma con los orbitales entre M y C, σ o π? ***f***) Prediga qué sucede con la fuerza de enlace del CO en un complejo metal-CO, comparado con el CO solo.

9.118 El isocianato de metilo, CH_3NCO, se hizo famoso en 1984, cuando una fuga accidental de este compuesto de un tanque de almacenamiento en Bhopal, India, causó la muerte de 3800 personas y el daño grave y permanente para muchas miles más. ***a***) Dibuje una estructura de Lewis del isocianato de metilo. ***b***) Elabore un modelo de la estructura con esferas y barras, incluyendo las estimaciones de todos los ángulos de enlace en el compuesto. ***c***) Prediga todas las distancias de enlace en la molécula. ***d***) Prediga si la molécula tendrá un momento dipolar. Explique.

A CONTINUACIÓN...

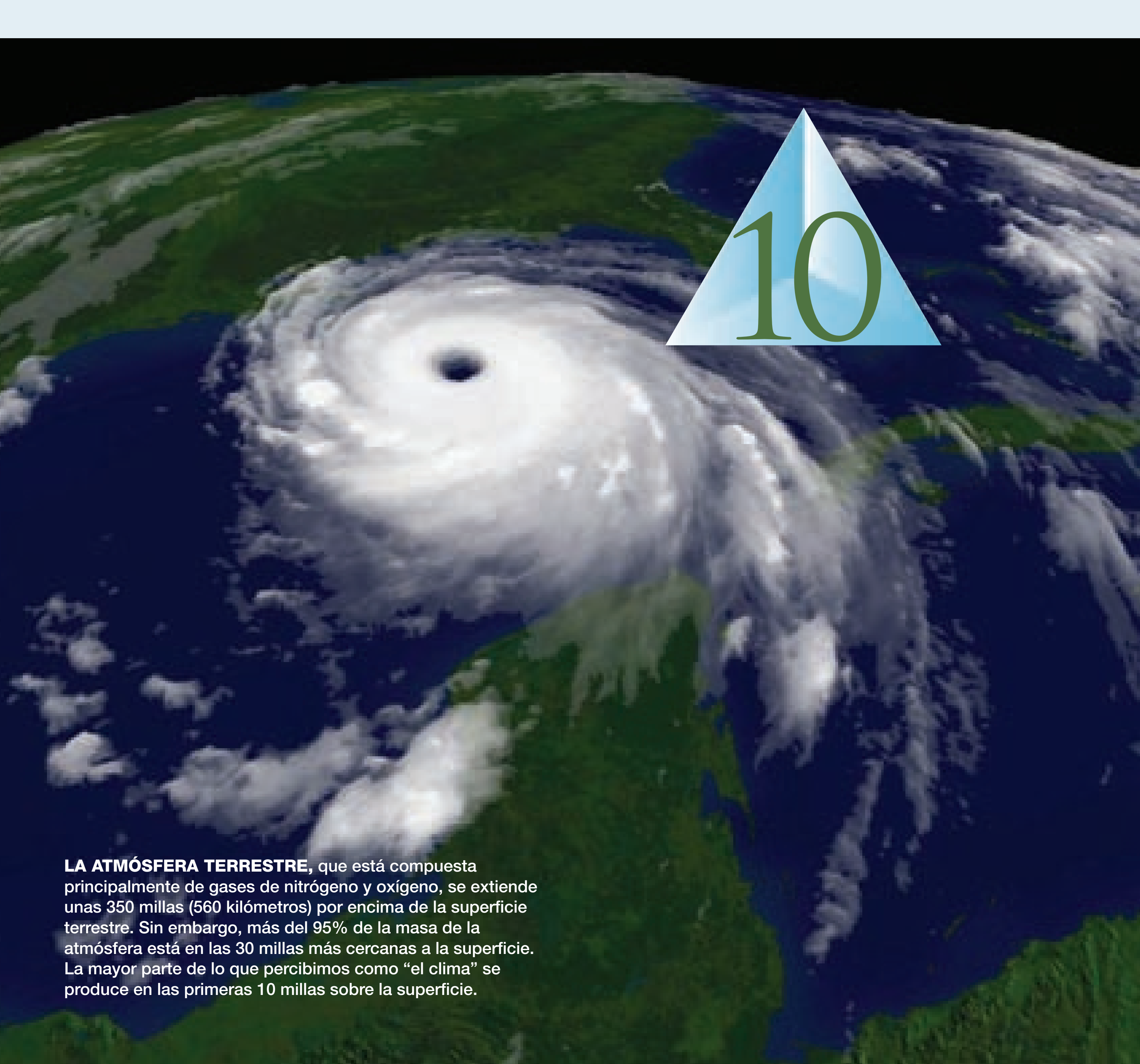
10.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS GASES
Comenzamos comparando las características que distinguen a los gases de los líquidos y los sólidos.

10.2 PRESIÓN
Después estudiaremos la *presión* de los gases, cómo se miden y las unidades que se utilizan para expresar su medida. También consideraremos la atmósfera terrestre y la presión que ejerce.

10.3 LAS LEYES DE LOS GASES
Aprenderemos que el estado de un gas puede expresarse en términos de su volumen, presión, temperatura y cantidad de materia; además, examinaremos varias *leyes de los gases*, que son relaciones empíricas entre estas cuatro variables.

10.4 LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL
Veremos que con las leyes de los gases se obtiene la *ecuación del gas ideal*, $PV = nRT$. Aunque ningún gas real cumple con exactitud esta ecuación, la mayoría de los gases la cumplen de manera muy aproximada en temperaturas y presiones ordinarias.

10.5 OTRAS APLICACIONES DE LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL
Es posible utilizar la ecuación del gas ideal para realizar muchos cálculos útiles, como el de la densidad o la masa molar de un gas.



LA ATMÓSFERA TERRESTRE, que está compuesta principalmente de gases de nitrógeno y oxígeno, se extiende unas 350 millas (560 kilómetros) por encima de la superficie terrestre. Sin embargo, más del 95% de la masa de la atmósfera está en las 30 millas más cercanas a la superficie. La mayor parte de lo que percibimos como “el clima” se produce en las primeras 10 millas sobre la superficie.

10.6 MEZCLAS DE GASES Y PRESIONES PARCIALES
Veremos que en una mezcla de gases, cada componente ejerce una presión que forma parte de la presión total. Esta *presión parcial* es la presión que el componente ejercería si estuviera solo.

10.7 TEORÍA CINÉTICA-MOLECULAR DE LOS GASES
Analizaremos esta teoría de los gases, la cual nos ayudará a comprender el comportamiento de los gases en el nivel molecular. De acuerdo con la teoría, los átomos o las moléculas que forman el gas se mueven con una energía cinética promedio que es proporcional a la temperatura del gas.

10.8 EFUSIÓN Y DIFUSIÓN MOLECULAR
Después veremos que la teoría cinética-molecular nos ayuda a explicar algunas propiedades de los gases, como la *efusión* a través de aberturas diminutas, y la *difusión*, es decir, el movimiento a través de otra sustancia.

10.9 GASES REALES: DESVIACIONES DEL COMPORTAMIENTO IDEAL
En esta sección consideraremos que los gases reales se desvían del comportamiento ideal, debido a que las moléculas de gas tienen un volumen finito y porque existen fuerzas de atracción entre las moléculas. La *ecuación de Van der Waals* ofrece una explicación más precisa del comportamiento de los gases reales en condiciones de presiones elevadas y temperaturas bajas.

GASES

EN LOS CAPÍTULOS ANTERIORES aprendimos acerca de las estructuras electrónicas de los átomos y de cómo se combinan estos para formar moléculas y sustancias iónicas. Sin embargo, en la vida diaria no tenemos experiencias directas con los átomos. En cambio, percibimos la materia como gases, líquidos y sólidos formados por un enorme número de átomos o moléculas. Los grandes conjuntos de átomos y moléculas de gas en la atmósfera, por ejemplo, son responsables del clima, de las suaves brisas y de los vientos, de la humedad y de la lluvia. Los huracanes, como el que se muestra en la foto de inicio de capítulo, son tormentas de gran tamaño (hasta de 500 millas de diámetro) que se forman sobre el océano y se caracterizan por un centro de baja presión (el “ojo”), con fuertes lluvias y vientos intensos, con velocidades del viento de hasta 200 millas por hora. La formación de huracanes aún no se entiende por completo, pero, en general, los átomos y las moléculas de la atmósfera son conducidos por una combinación de bajas presiones, temperaturas cálidas en la superficie del mar que rápidamente se enfrían con la altura, y mucha humedad que produce las tormentas.

Ahora sabemos que las propiedades de los gases (así como las de los líquidos y sólidos) se entienden fácilmente en términos del comportamiento de sus componentes átomos, iones y moléculas. En este capítulo examinamos las propiedades físicas de los gases y explicamos estas propiedades en función del comportamiento de las moléculas del gas.

10.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS GASES

Por muchas razones, los gases representan la forma de la materia que es más fácil de entender. Aunque muchas sustancias gaseosas distintas pueden tener propiedades *químicas* muy diferentes, se comportan de forma muy similar en lo que respecta a sus propiedades *físicas*. Por ejemplo, vivimos en una atmósfera compuesta por una mezcla de gases que conocemos como aire, una mezcla formada principalmente por N_2 (78%) y O_2 (21%), con pequeñas cantidades de otros gases, incluyendo el Ar (0.9%). Aunque el N_2 y el O_2 tienen diferentes propiedades químicas (por ejemplo, el O_2 permite la vida humana, pero el N_2 no), estos dos componentes del aire se comportan físicamente como un material gaseoso, ya que sus propiedades físicas, en esencia, son idénticas. De los pocos elementos que existen como gases en condiciones normales de temperatura y presión, He, Ne, Ar, Kr y Xe son gases monoatómicos, mientras que H_2, N_2, O_2, F_2 y Cl_2 son diatómicos. Muchos compuestos moleculares también son gases y en la ▼ **TABLA 10.1** se presentan algunos de ellos. Observe que todos estos gases están formados por completo por elementos no metálicos. Además, todos tienen fórmulas moleculares sencillas y, por lo tanto, tienen masas molares bajas.

Las sustancias que son líquidas o sólidas en condiciones normales también pueden existir en estado gaseoso, y con frecuencia se denominan **vapores**. Por ejemplo, la sustancia H_2O puede existir como agua líquida, hielo sólido o vapor de agua.

Los gases difieren significativamente de los sólidos y de los líquidos en varios aspectos. Por ejemplo, un gas se expande en forma espontánea para llenar el recipiente que lo contiene. En consecuencia, el volumen de un gas es igual al volumen del recipiente que lo contiene. Los gases son muy compresibles: cuando se les aplica cierta presión, su volumen disminuye con facilidad. Por otra parte, los líquidos y sólidos no se expanden para llenar los recipientes que los contienen ni se comprimen con facilidad.

Dos o más gases forman mezclas homogéneas unos con otros, independientemente de las identidades o proporciones relativas de los componentes; la atmósfera es un ejemplo excelente. Dos o más líquidos o dos o más sólidos pueden o no formar mezclas homogéneas, dependiendo de su naturaleza química. Por ejemplo, cuando se mezcla agua con gasolina, ambos líquidos permanecen como capas separadas. En cambio, el vapor de agua y los vapores de la gasolina que se encuentran por encima de los líquidos forman una mezcla homogénea de gases.

Las propiedades características de los gases, como expandirse para llenar un recipiente, ser altamente compresibles y formar mezclas homogéneas, surgen del hecho de que las moléculas individuales se encuentran relativamente separadas. Por ejemplo, en cualquier volumen de aire, las moléculas ocupan alrededor del 0.1% del volumen total; el resto es espacio vacío. Así, cada molécula se comporta en gran medida como si las demás no estuvieran presentes. Como resultado, los diferentes gases se comportan de forma similar aun cuando provengan de moléculas diferentes.



PIÉNSELO UN POCO

¿Los compuestos de la tabla 10.1 tienen masas moleculares pequeñas (menores de 100 g/mol) o grandes?

TABLA 10.1 • Algunos compuestos comunes que son gases a temperatura ambiente

Fórmula	Nombre	Características
HCN	Cianuro de hidrógeno	Muy tóxico, olor tenue a almendras amargas
H_2S	Sulfuro de hidrógeno	Muy tóxico, olor a huevos podridos
CO	Monóxido de carbono	Tóxico, incoloro, inodoro
CO_2	Dióxido de carbono	Incoloro, inodoro
CH_4	Metano	Incoloro, inodoro, inflamable
C_2H_4	Eteno (Etileno)	Incoloro, fruta madura
C_3H_8	Propano	Incoloro, inodoro, gas embotellado
N_2O	Óxido nitroso	Incoloro, olor dulzón, gas hilarante
NO_2	Dióxido de nitrógeno	Tóxico, café rojizo, olor irritante
NH_3	Amoniaco	Incoloro, olor picante
SO_2	Dióxido de azufre	Incoloro, olor irritante

10.2 PRESIÓN

En términos generales, la **presión** transmite la idea de una fuerza, un empuje que tiende a mover algo en cierta dirección. La presión, P, se define científicamente como la fuerza, F, que actúa sobre un área dada, A.

$$P = \frac{F}{A} \quad [10.1]$$

Los gases ejercen una presión sobre cualquier superficie con la que están en contacto. Por ejemplo, el gas de un globo inflado ejerce presión sobre la superficie interna de este.

La presión atmosférica y el barómetro

Las personas, los cocos y las moléculas de nitrógeno experimentamos una fuerza de atracción que tira de nosotros hacia el centro de la Tierra. Por ejemplo, cuando un coco se desprende de una palmera, la fuerza de atracción gravitacional ocasiona que el coco se acelere hacia la Tierra y este aumenta su rapidez conforme su energía potencial se convierte en energía cinética. (Sección 5.1) Los átomos de gas y las moléculas de la atmósfera también experimentan una aceleración gravitacional. Sin embargo, debido a que las partículas de un gas tienen masas tan pequeñas, sus energías de movimiento térmicas (sus energías cinéticas) superan a las fuerzas gravitacionales, de tal forma que todas las moléculas que conforman la atmósfera no se apilan en la superficie de la Tierra. No obstante, la fuerza de gravedad actúa y ocasiona que la atmósfera, como un todo, ejerza una presión sobre la superficie terrestre, creando una presión atmosférica, la cual se define como la fuerza ejercida por la atmósfera en un área superficial dada.

Podemos demostrar la existencia de la presión atmosférica con una botella de plástico vacía. Si succionamos por la boca de la botella vacía, es probable que esta se aplaste un poco. Cuando rompemos el vacío parcial que creamos, la botella recupera su forma original. Los huecos en la botella se forman porque, una vez que se han succionado algunas de las moléculas de aire, las moléculas de aire en la atmósfera ejercen una fuerza sobre la parte exterior de la botella que es mayor que la fuerza ejercida por el menor número de moléculas de aire dentro de la botella. Calculamos la magnitud de la presión atmosférica de la siguiente forma: la fuerza, F, ejercida por cualquier objeto es el producto de su masa, m, por su aceleración, a: $F = ma$. La aceleración producida por la gravedad de la Tierra sobre cualquier objeto localizado cerca de la superficie terrestre es de 9.8 m/s^2. Ahora imagine una columna de aire con una sección transversal de 1 m^2 que se extiende a lo largo de toda la atmósfera (▶ **FIGURA 10.1**). La columna tiene una masa de aproximadamente 10,000 kg. La fuerza gravitacional ejercida por la columna sobre la superficie terrestre es

$$F = (10{,}000 \text{ kg})(9.8 \text{ m/s}^2) = 1 \times 10^5 \text{ kg-m/s}^2 = 1 \times 10^5 \text{ N}$$

donde N es la abreviatura para *newton*, la unidad del SI para la fuerza: 1 N = 1 kg-m/s^2. La presión ejercida por la columna es la fuerza dividida entre el área de la sección transversal, A, sobre la que se aplica la fuerza. Como nuestra columna de aire tiene un área de sección transversal de 1 m^2, para la magnitud de la presión atmosférica al nivel del mar tenemos

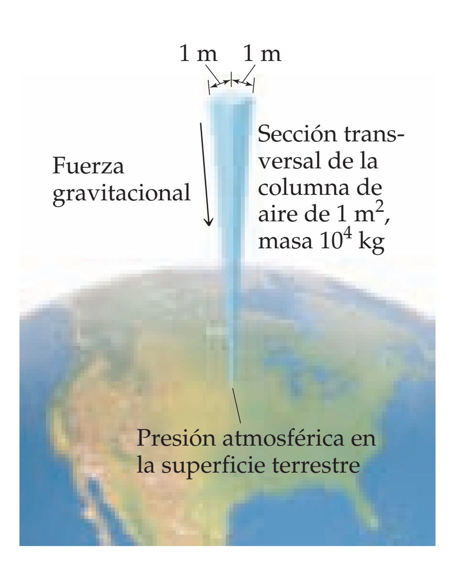
$$P = \frac{F}{A} = \frac{1 \times 10^5 \text{ N}}{1 \text{ m}^2} = 1 \times 10^5 \text{ N/m}^2 = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 1 \times 10^2 \text{ kPa}$$

La unidad del SI para la presión es el **pascal** (Pa), en honor del científico y matemático Blas Pascal (1623-1662), un científico francés que estudió la presión: 1 Pa = 1 N/m^2. Una unidad relacionada que se utiliza en algunas ocasiones para reportar presiones es el **bar**; 1 bar = 10^5 Pa = 10^5 N/m^2. Así, la presión atmosférica al nivel del mar es de aproximadamente 100 kPa, que se puede reportar como 1 bar. (La presión atmosférica real en un lugar dado depende de las condiciones del clima y la altitud). Otra unidad de la presión es la libra por pulgada cuadrada (psi, lb/in^2). Al nivel del mar, la presión atmosférica es de 14.7 psi.



PIÉNSELO UN POCO

Suponga que la parte superior de su cabeza tiene un área superficial de 10 in × 10 in. ¿Cuántas libras de aire está cargando sobre su cabeza si usted se encuentra al nivel de mar?

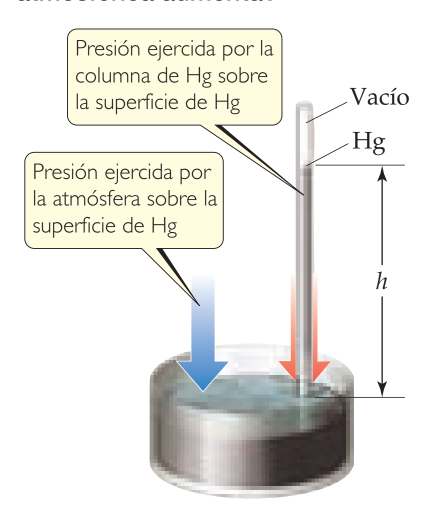


▲ **FIGURA 10.1 Cálculo de la presión atmosférica.**

En el siglo XVII muchos científicos y filósofos creían que la atmósfera no tenía peso. Evangelista Torricelli (1608-1647), quien fue discípulo de Galileo, demostró que esto no era

IMAGINE

¿Qué ocurre con *h*, la altura de la columna de mercurio, si la presión atmosférica aumenta?



▲ **FIGURA 10.2 Barómetro de mercurio.**

cierto. Torricelli inventó el *barómetro* (◀ **FIGURA 10.2**), un dispositivo compuesto por un tubo de vidrio de más de 760 mm de largo, cerrado por un extremo y completamente lleno de mercurio. Torricelli invirtió luego el dispositivo sobre un recipiente que contenía más mercurio. (Al utilizar este dispositivo se debe cuidar de que no entre aire en el tubo). Cuando el tubo lleno de mercurio se invierte en el recipiente, algo de mercurio fluye fuera del tubo, pero adentro se queda una columna de mercurio. Torricelli afirmaba que la superficie de mercurio del recipiente experimentaba la fuerza completa de la atmósfera terrestre, que empuja al mercurio hacia arriba en el tubo hasta que la presión ejercida por la columna de mercurio iguale la presión atmosférica en la base del tubo. Por lo tanto, la altura, *h*, de la columna de mercurio es una medida de la presión atmosférica y cambia conforme esta se modifica.

Aunque la explicación propuesta por Torricelli enfrentó una feroz oposición, también tenía seguidores. Por ejemplo, Blas Pascal colocó uno de los barómetros de Torricelli en la cima de una montaña y comparó sus lecturas con otro barómetro igual que colocó al pie de la montaña. Conforme el barómetro ascendía por la montaña, la altura de la columna de mercurio disminuía, como esperaba, ya que la cantidad de la atmósfera que ejerce presión sobre la superficie disminuye conforme uno sube. Estos y otros experimentos realizados por científicos prevalecieron finalmente, y la idea de que la atmósfera tiene peso se aceptó.

La **presión atmosférica estándar**, la cual corresponde a la presión típica al nivel del mar, es la presión suficiente para sostener una columna de mercurio de 760 mm de altura. En las unidades del SI, esta presión es igual a 1.01325×10^5 Pa. La presión atmosférica estándar define algunas unidades comunes que no pertenecen al SI y que se utilizan para expresar presiones de los gases, como la **atmósfera** (atm) y los *milímetros de mercurio* (mm Hg). Esta última unidad también se conoce como **torr**, en honor de Torricelli: 1 torr = 1 mm Hg. Así, se tiene

$$1 \text{ atm} = 760. \text{ mm Hg} = 760. \text{ torr} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 101.325 \text{ kPa} = 1.01325 \text{ bar}$$

Por lo general, expresaremos la presión de un gas en atmósferas, pascales, kilopascales o torr, por lo que es conveniente que adquiera práctica para convertir presiones de gases de una unidad a otra.

EJERCICIO RESUELTO 10.1 Conversión de unidades de presión

a) Convierta 0.357 atm a torr. ***b***) Convierta 6.6×10^{-2} torr a atm. ***c***) Convierta 147.2 kPa a torr.

SOLUCIÓN

Análisis En cada caso nos dan la presión en una unidad y se nos pide convertirla a otra. Por lo tanto, nuestra tarea es elegir los factores de conversión adecuados.

Estrategia Utilizaremos el análisis dimensional para realizar las conversiones deseadas.

Solución

a) Para convertir atmósferas a torr, utilizamos la relación 760 torr = 1 atm:

$$(0.357 \text{ atm})\left(\frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ atm}}\right) = 271 \text{ torr}$$

Observe que las unidades se eliminan de la forma requerida.

b) Utilizamos la misma relación que en el inciso *a*). Para hacer que las unidades adecuadas se eliminen, debemos utilizar el factor de conversión de la siguiente forma:

$$(6.6 \times 10^{-2} \text{ torr})\left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}}\right) = 8.7 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

c) La relación 760 torr = 101.325 kPa nos permite escribir un factor de conversión adecuado para este problema:

$$(147.2 \text{ kPa})\left(\frac{760 \text{ torr}}{101.325 \text{ kPa}}\right) = 1104 \text{ torr}$$

Comprobación En cada caso, observe la magnitud de la respuesta y compárela con el valor inicial. El torr es una unidad mucho más pequeña que la atmósfera (puesto que hay 760 torr en 1 atm), por lo que esperamos que la respuesta *numérica* de *a*) sea mayor que la cantidad inicial, y que la de *b*) sea menor. En *c*), observe que hay casi 8 torr por cada kPa, por lo que la respuesta numérica en torr debe ser aproximadamente ocho veces mayor que su valor en kPa, lo que concuerda con nuestro cálculo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

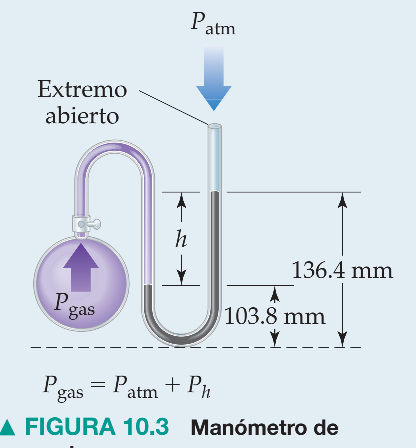
a) En países que utilizan el sistema métrico, como Canadá, la presión atmosférica en los informes del clima está dada en unidades de kPa. Convierta una presión de 745 torr a kPa. ***b***) La presión en el centro del huracán *Katrina* fue de 902 mbar (milibares). Hay 1000 mbar en 1 bar; convierta esta presión en atmósferas.

Respuestas: ***a***) 99.3 kPa, ***b***) 0.890 atm

Podemos utilizar varios dispositivos para medir las presiones de los gases confinados. Por ejemplo, los medidores de neumáticos miden la presión del aire en las llantas de los automóviles y de las bicicletas. En los laboratorios algunas veces utilizamos un dispositivo llamado *manómetro*, el cual funciona con un principio similar al del barómetro, como se muestra en el ejercicio resuelto 10.2.

EJERCICIO RESUELTO 10.2 **Uso de un manómetro para medir la presión de un gas**

Cierto día, el barómetro de un laboratorio indica que la presión atmosférica es de 764.7 torr. Se coloca una muestra de gas en un matraz conectado a un manómetro de mercurio con un extremo abierto (▶ **FIGURA 10.3**) y se utiliza un metro para medir la altura del mercurio en los dos brazos del tubo en U. La altura del mercurio en el brazo con el extremo abierto es de 136.4 mm, y la altura en el brazo que está en contacto con el gas en el matraz es de 103.8 mm. ¿Cuál es la presión del gas en el matraz ***a***) en atmósferas, ***b***) en kilopascales?



▲ **FIGURA 10.3 Manómetro de mercurio.**

SOLUCIÓN

Análisis Nos dan la presión atmosférica (764.7 torr) y las alturas del mercurio en las dos columnas del manómetro, y se nos pide determinar la presión del gas en el matraz. Recuerde que milímetros de mercurio es una unidad de presión. Sabemos que la presión del gas del matraz debe ser mayor que la atmosférica, ya que el nivel de mercurio en la columna del lado del matraz (103.8 mm) es menor que la del lado abierto a la atmósfera (136.4 mm). Por lo tanto, el gas del matraz está empujando mercurio de la columna en contacto con el matraz en la columna abierta a la atmósfera.

Estrategia Utilizaremos la diferencia de altura entre los dos extremos (h en la figura 10.3) para obtener la cantidad con la que la presión del gas excede a la presión atmosférica. Como se utiliza un manómetro de mercurio de extremos abiertos, la diferencia de altura mide directamente la diferencia de presión en mm Hg o torr entre el gas y la atmósfera.

Solución

a) La presión del gas es igual a la presión atmosférica más h:

$$\begin{aligned} P_{gas} &= P_{atm} + h \\ &= 764.7 \text{ torr} + (136.4 \text{ torr} - 103.8 \text{ torr}) \\ &= 797.3 \text{ torr} \end{aligned}$$

Convertimos la presión del gas a atmósferas:

$$P_{gas} = (797.3 \text{ torr})\left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}}\right) = 1.049 \text{ atm}$$

b) Para calcular la presión en kPa, empleamos el factor de conversión entre atmósferas y kPa:

$$1.049 \text{ atm}\left(\frac{101.3 \text{ kPa}}{1 \text{ atm}}\right) = 106.3 \text{ kPa}$$

Comprobación La presión calculada es un poco más de una atmósfera, que es aproximadamente 101 kPa. Esto tiene sentido, ya que anticipamos que la presión en el matraz sería mayor que la presión de la atmósfera que actúa sobre el manómetro (746.7 torr = 1.01 atm).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Convierta una presión de 0.975 atm en Pa y kPa.

Respuestas: 9.88×10^4 Pa y 98.8 kPa

10.3 LAS LEYES DE LOS GASES

Se necesitan cuatro variables para definir la condición física o el *estado* de un gas: temperatura, presión, volumen y la cantidad de gas; esta última, por lo general, se expresa en moles. Las ecuaciones que expresan las relaciones entre estas cuatro variables se conocen como *leyes de los gases*. Como el volumen se mide fácilmente, las primeras leyes de los gases que se estudiaron expresaban el efecto de una de las variables sobre el volumen manteniendo constantes las dos variables restantes.

LA QUÍMICA Y LA VIDA

PRESIÓN ARTERIAL

Cuando se mide la presión arterial de una persona se reportan dos valores, como 120/80 (120 sobre 80), lo cual es una lectura normal. La primera medición es la *presión sistólica*, la presión máxima cuando el corazón está bombeando. La segunda es la *presión diastólica*, la presión cuando el corazón se encuentra en la parte de descanso de su ciclo de bombeo. Las unidades asociadas con estas mediciones de presión son torr.

La presión arterial se mide utilizando un medidor de presión conectado a un saco cerrado, lleno de aire que se coloca como un torniquete en el brazo (▶ **FIGURA 10.4**). El medidor de presión puede ser un manómetro de mercurio o algún dispositivo relacionado. Se utiliza una bomba pequeña para aumentar la presión en el brazalete hasta que está por encima de la presión sistólica y, por lo tanto, evita que la sangre fluya. La presión del aire dentro de la funda se reduce lentamente hasta que la sangre comienza a bombear de nuevo a través de la arteria, y la persona que hace la medición de la presión escucha con un estetoscopio un sonido característico. En este punto, la presión en el brazalete es igual a la presión que la sangre ejerce dentro de las arterias. Al leer el medidor, se conoce la presión sistólica. La presión en el brazalete se reduce más hasta que la sangre fluya libremente, lo que se indica con otro sonido característico. La presión en este momento es la presión diastólica.

La *hipertensión* es la presencia de una presión arterial elevada de manera anormal. El criterio usual para determinar la hipertensión es una presión arterial mayor que 140/90, aunque estudios recientes sugieren que los riesgos en la salud aumentan cuando las lecturas de la sistólica superan los 120. La hipertensión aumenta demasiado la carga de trabajo sobre el corazón y somete a esfuerzo adicional las paredes de los vasos sanguíneos de todo el cuerpo. Este efecto aumenta el riesgo de sufrir aneurismas, ataques cardiacos y apoplejías.



▲ **FIGURA 10.4 Medición de la presión arterial.**

Relación presión-volumen: Ley de Boyle

Un globo meteorológico inflado que se libera en la superficie de la Tierra se expande conforme se eleva (◀ **FIGURA 10.5**), ya que la presión de la atmósfera disminuye cuando aumenta la altura. Así, para nuestra primera relación de presión–volumen podemos utilizar nuestra experiencia con globos para decir que el volumen del gas aumenta conforme la presión ejercida por el gas disminuye.

El químico inglés Robert Boyle (1627-1691) fue el primero en investigar la relación entre la presión de un gas y su volumen utilizando un tubo en forma de J, como el que se muestra en la ▼ **FIGURA 10.6**. En el tubo de la izquierda, una cantidad de gas queda atrapada sobre una columna de mercurio. Boyle entonces cambió la presión del gas agregando mercurio al tubo. Encontró que el volumen del gas disminuyó cuando la presión aumentó. Por ejemplo, al duplicar la presión ocasionó que el volumen del gas disminuyera a la mitad de su valor original.

IMAGINE

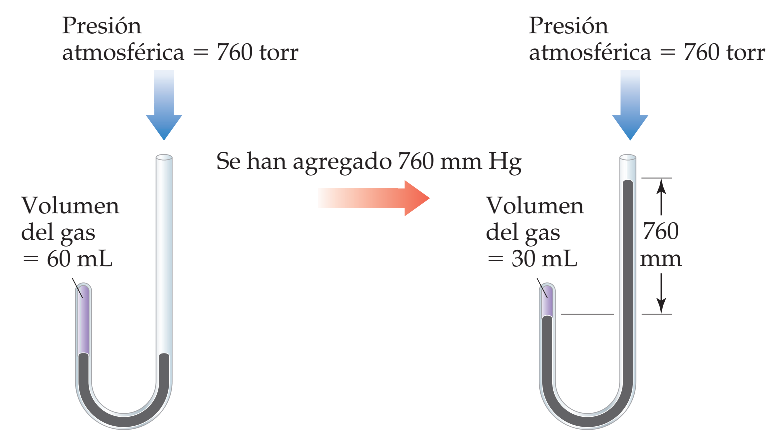
¿La presión atmosférica aumenta o disminuye conforme aumenta la altura? (Desprecie los cambios en la temperatura).



▲ **FIGURA 10.5 Conforme un balón se eleva en la atmósfera, aumenta su volumen.**

IMAGINE

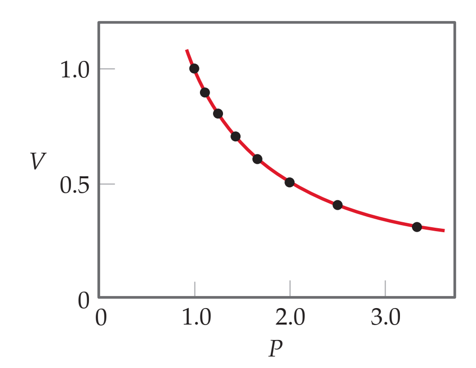
¿Cuál es la presión total del gas después de que se han agregado 760 mm de Hg?

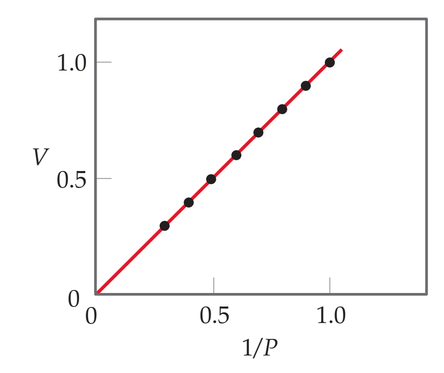


▲ **FIGURA 10.6 Experimento de Boyle que relaciona la presión y el volumen para un gas.**

IMAGINE

¿Qué tipo de curva se obtendría de una gráfica de *P* contra 1/*V* para una cantidad fija de gas a una temperatura fija?





▲ **FIGURA 10.7 Ley de Boyle.** Para una cantidad fija de un gas a temperatura constante, el volumen del gas es inversamente proporcional a su presión.

La **ley de Boyle**, que resume estas observaciones, establece que *el volumen de una cantidad fija de gas mantenida a una temperatura constante es inversamente proporcional a la presión*. Cuando dos mediciones son inversamente proporcionales, una se hace más pequeña cuando la otra se hace más grande. La ley de Boyle se expresa en forma matemática como

$$V = \text{constante} \times \frac{1}{P} \quad \text{o} \quad PV = \text{constante} \qquad [10.2]$$

El valor de la constante depende de la temperatura y de la cantidad de gas en la muestra.

La gráfica de V en función de P en la ▲ **FIGURA 10.7** es el tipo de curva que se obtiene para una cantidad dada de gas a una temperatura fija. Cuando se traza la gráfica de V en función de $1/P$, como se observa en el lado derecho de la figura 10.7, se obtiene una relación lineal.

La ley de Boyle ocupa un lugar especial en la historia de la ciencia porque Boyle fue el primero en desarrollar una serie de experimentos en los que de manera sistemática cambiaba una variable para determinar el efecto sobre otra. Los datos obtenidos de los experimentos se emplearon después para establecer una relación empírica, una "ley".

Cada vez que respiramos, aplicamos la ley de Boyle. La caja torácica, la cual se expande y se contrae, y el diafragma, un músculo que se encuentra debajo de los pulmones, controlan el volumen de los pulmones. La inhalación ocurre cuando la caja torácica se expande y el diafragma se mueve hacia abajo. Ambas acciones aumentan el volumen de los pulmones y, por lo tanto, disminuye la presión del gas que se encuentra en ellos. La presión atmosférica fuerza la entrada de aire en los pulmones hasta que la presión en su interior es igual a la presión atmosférica. La exhalación invierte el proceso, la caja torácica se contrae y el diafragma se mueve hacia arriba, lo que disminuye el volumen de los pulmones. El aumento de presión resultante expulsa el aire de los pulmones.

PIÉNSELO UN POCO

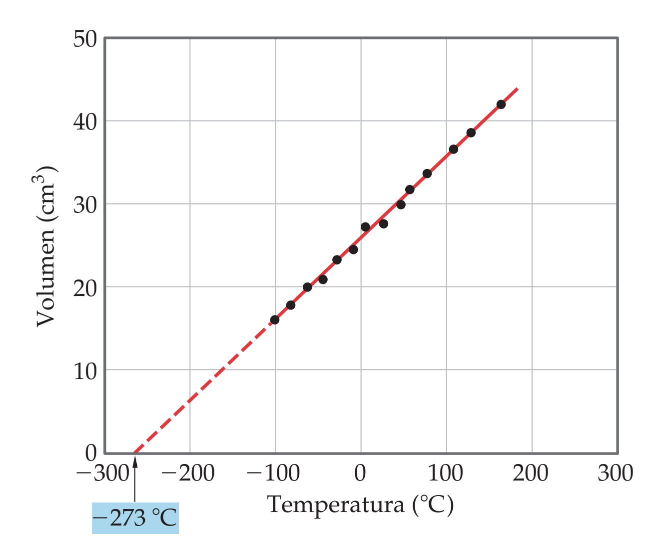
¿Qué ocurre con el volumen de un gas si duplica su presión mientras su temperatura se mantiene constante?

Relación temperatura-volumen: Ley de Charles

Como se muestra en la ▶ **FIGURA 10.8**, el volumen de un globo inflado aumenta cuando la temperatura del gas en su interior aumenta, y disminuye cuando la temperatura del gas disminuye.



▲ **FIGURA 10.8 El efecto de la temperatura en el volumen.**



▲ **FIGURA 10.9 Ley de Charles.** Para una cantidad fija de gas a presión constante, el volumen de un gas es proporcional a su temperatura.

El científico francés Jacques Charles (1746-1823) descubrió la relación entre el volumen de un gas y la temperatura: el volumen aumenta conforme la temperatura aumenta, y disminuye conforme la temperatura disminuye. Algunos datos típicos de volumen-temperatura se muestran en la ◀ **FIGURA 10.9**. Observe la línea extrapolada (punteada), que pasa por los −273 °C. También observe que se predice que el gas tendrá un volumen igual a cero a esta temperatura. Sin embargo, esta condición nunca se presenta debido a que todos los gases se licuan o se solidifican antes de alcanzar esta temperatura.

En 1848, William Thomson (1824-1907), un físico inglés cuyo título era Lord Kelvin, propuso una escala de temperatura absoluta, ahora conocida como escala Kelvin. En esta escala, 0 K, que se conoce como *cero absoluto*, es igual a −273.15 °C. (Sección 1.4) En términos de la escala Kelvin, la **ley de Charles** establece que: *el volumen de una cantidad fija de gas mantenida a presión constante es directamente proporcional a su temperatura absoluta*. De este modo, al duplicar la temperatura absoluta se ocasiona que el volumen del gas se duplique. Matemáticamente, la ley de Charles toma la siguiente forma:

$$V = \text{constante} \times T \quad \text{o} \quad \frac{V}{T} = \text{constante} \qquad [10.3]$$

el valor de la constante depende de la presión y de la cantidad de gas.



PIÉNSELO UN POCO

¿El volumen de una cantidad fija de gas disminuye a la mitad de su valor original cuando la temperatura baja de 100 a 50 °C?

Relación cantidad-volumen: Ley de Avogadro

La relación entre la cantidad de un gas y su volumen se deriva del trabajo de Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1823) y Amedeo Avogadro (1776-1856).

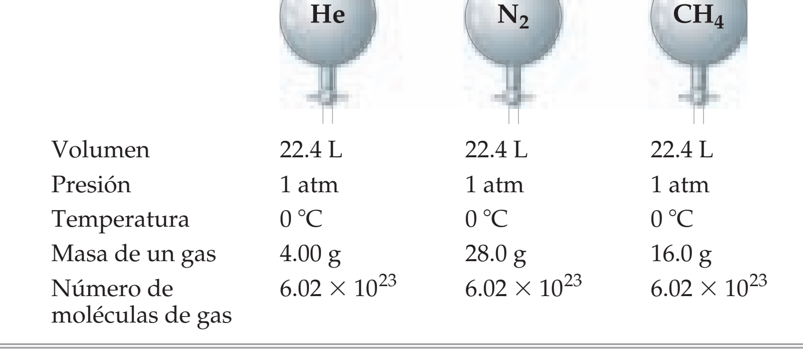
Gay-Lussac es una de las figuras extraordinarias en la historia de la ciencia, quien en verdad podría calificarse como aventurero. Estaba interesado en los globos que son más ligeros que el aire, y en 1804 realizó un ascenso a 23,000 pies en un globo de aire caliente, una hazaña que estableció el récord de altitud durante varias décadas. Para controlar mejor los globos, Gay-Lussac estudió las propiedades de los gases. En 1808 observó la *ley de los volúmenes de combinación*: a una presión y temperatura dadas, los volúmenes de los gases que reaccionan entre sí se encuentran en relaciones de números enteros pequeños. Por ejemplo, dos volúmenes de hidrógeno gaseoso reaccionan con un volumen de oxígeno gaseoso para formar dos volúmenes de vapor de agua. (Sección 3.1)

Tres años después, Amedeo Avogadro interpretó la observación de Gay-Lussac proponiendo lo que ahora se conoce como **hipótesis de Avogadro:** *volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen el mismo número de moléculas*. Por ejemplo, 22.4 L de cualquier gas a 0 °C y a 1 atm contienen 6.02×10^{23} moléculas de gas (es decir, 1 mol), como se ilustra en la ▼ **FIGURA 10.10**.



IMAGINE

¿Cuántos moles de gas están en cada recipiente?



▶ **FIGURA 10.10 Hipótesis de Avogadro.** Al mismo volumen, presión y temperatura, las muestras de diferentes gases tienen el mismo número de moléculas pero diferentes masas.

La **ley de Avogadro** es consecuencia de la hipótesis de Avogadro: *el volumen de un gas mantenido a temperatura y presión constantes es directamente proporcional al número de moles del gas*. Es decir,

$$V = \text{constante} \times n \qquad [10.4]$$

donde n es el número de moles. Así, por ejemplo, duplicar el número de moles del gas ocasionará que el volumen se duplique si T y P permanecen constantes.

EJERCICIO RESUELTO 10.3 **Evaluación de los efectos en los cambios de *P*, *V*, *n* y *T* sobre un gas**

Suponga que tenemos un gas confinado en un cilindro con un pistón móvil. (Secciones 5.2, 5.3). Considere los siguientes cambios: ***a***) Calentar el gas de 298 K a 360 K a presión constante. ***b***) Reducir el volumen del gas de 1 L a 0.5 L a temperatura constante. ***c***) Inyectar gas adicional, conservando la temperatura y el volumen constantes. Indique cómo cada uno de estos cambios afectará la distancia promedio entre las moléculas, la presión del gas y el número de moles de gas presentes en el cilindro.

SOLUCIÓN

Análisis Debemos pensar cómo cada uno de estos tres cambios en el sistema afecta: **1.** la distancia entre las moléculas, **2.** la presión del gas, y **3.** el número de moles de gas en el cilindro.

Estrategia Utilizaremos las leyes de los gases y sus propiedades generales para analizar cada situación.

Solución

a) Calentar el gas mientras se mantiene constante la presión ocasionará que el pistón se mueva y el volumen aumente (ley de Charles). Así, la distancia entre las moléculas aumentará. La presión se mantiene constante. El número de moléculas de gas permanecen igual.

b) Comprimir el gas en un volumen más pequeño no cambia el número total de moléculas de gas; así, el número total de moles permanece igual. Sin embargo, la distancia promedio entre las moléculas debe disminuir debido al volumen más pequeño en el que está confinado el gas. La reducción del volumen ocasiona que la presión aumente (ley de Boyle).

c) Inyectar más gas en el cilindro mientras se mantiene constante el volumen y la temperatura dará como resultado más moléculas y, por lo tanto, un incremento en el número de moles de gas en el cilindro. La distancia promedio entre las moléculas debe disminuir debido a que su número por unidad de volumen aumenta. La ley de Avogadro nos dice que el volumen del cilindro debería aumentar cuando agregamos más gas, pero aquí el volumen es fijo. La ley de Boyle nos ayuda: si el volumen es bajo, entonces la presión es alta. Por lo tanto, esperamos que la presión aumente en el cilindro si inyectamos más gas, manteniendo el volumen y la temperatura constantes.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Recuerde que la densidad está definida como masa entre volumen. (Sección 1.4) ¿Qué ocurre con la densidad de un gas cuando ***a***) el gas se calienta en un recipiente a volumen constante; ***b***) el gas se comprime a temperatura constante; ***c***) se agrega más gas al recipiente a volumen constante?

Respuestas: ***a***) no hay cambio, ***b***) aumenta, ***c***) aumenta

10.4 LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL

Las tres leyes que acabamos de examinar se obtuvieron conservando dos de las cuatro variables P, V, T y n constantes y viendo cómo las otras dos variables se afectaban entre sí. Podemos expresar cada ley como una relación de proporcionalidad. Si utilizamos el símbolo $\propto$, el cual significa "es proporcional a", tenemos

Ley de Boyle: $V \propto \dfrac{1}{P}$ (n, T constantes)

Ley de Charles: $V \propto T$ (n, P constantes)

Ley de Avogadro: $V \propto n$ (P, T constantes)

Podemos combinar estas relaciones para establecer una ley más general de los gases.

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

y si llamamos R a la constante de proporcionalidad, obtenemos

$$V = R\left(\frac{nT}{P}\right)$$

la cual al reacomodarla es igual a:

$$PV = nRT \qquad [10.5]$$

que es la **ecuación del gas ideal** (también llamada **ley del gas ideal**). Un **gas ideal** es un gas hipotético cuyo comportamiento de presión, volumen y temperatura se describe por completo mediante la ecuación del gas ideal.

Al derivar la ecuación del gas ideal, se supone que *a*) las moléculas de un gas ideal no interactúan unas con otras y *b*) que el volumen combinado de las moléculas es mucho menor que el volumen que ocupa el gas; por esta razón, consideramos que las moléculas no ocupan espacio en el recipiente. En muchos casos, el pequeño error introducido por estas suposiciones es aceptable. Si se necesitan cálculos más precisos, podemos corregir las suposiciones si sabemos algo acerca de la atracción que las moléculas ejercen unas sobre otras y si conocemos el diámetro de las moléculas.

El término R de la ecuación del gas ideal se conoce como **constante de los gases**. El valor y las unidades de R dependen de las unidades de P, V, n y T. El valor de T en la ecuación del gas ideal *siempre* debe expresarse como temperatura absoluta (en kelvins en lugar de grados Celsius). La cantidad de gas, n, normalmente se expresa en moles. Las unidades elegidas para la presión y el volumen con más frecuencia son atmósferas y litros, respectivamente. Sin embargo, es posible utilizar otras unidades. En la mayoría de los países, con excepción de Estados Unidos, el pascal se emplea más comúnmente para medir la presión. La ◀ **TABLA 10.2** muestra el valor numérico de R en varias unidades. Al trabajar con la ecuación del gas ideal, debemos elegir la magnitud de R en la cual las unidades concuerdan con las unidades de P, V, n y T dadas en el problema. En este capítulo utilizaremos con mucha frecuencia el valor $R = 0.08206$ L-atm/mol-K, ya que, con mayor frecuencia, la presión está dada en atmósferas

TABLA 10.2 • Valores numéricos de la constante de los gases, *R*, en varias unidades

Unidades	Valor numérico
L-atm/mol-K	0.08206
J/mol-K*	8.314
cal/mol-K	1.987
m^3-Pa/mol-K*	8.314
L-torr/mol-K	62.36

*Unidad del SI

Suponga que tenemos 1.000 mol de un gas ideal a 1.000 atm y 0.00 °C (273.15 K). De acuerdo con la ecuación del gas ideal, el volumen del gas es

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1.000\ \text{mol})(0.08206\ \text{L-atm/mol-K})(273.15\ \text{K})}{1.000\ \text{atm}} = 22.41\ \text{L}$$

Las condiciones 0 °C y 1 atm se conocen como **temperatura y presión estándar** (**TPE**). El volumen ocupado por un mol de gas ideal a TPE, 22.41 L, se conoce como el *volumen molar* de un gas ideal a TPE.

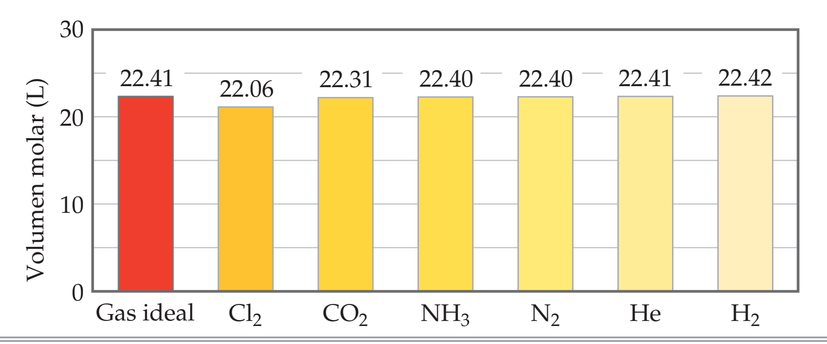
PIÉNSELO UN POCO

¿Cuántas moléculas hay en 22.41 L de un gas ideal a TPE?

La ecuación del gas ideal explica adecuadamente las propiedades de la mayoría de los gases en una variedad de circunstancias. Sin embargo, la ecuación no es correcta con exactitud para cualquier gas real. Entonces, el volumen medido, V, para valores dados de P, n y T podría diferir del volumen calculado a partir de $PV = nRT$. (▼ **FIGURA 10.11**). Aunque

IMAGINE

Sugiera una explicación para la naturaleza "ideal" del helio en comparación con la de otros gases.



▶ **FIGURA 10.11 Comparación de volúmenes molares a TPE.**

estos gases reales no siempre siguen el comportamiento de un gas ideal, las diferencias son tan pequeñas que podemos ignorarlas, a menos que se trate de un trabajo muy preciso.

EJERCICIO RESUELTO 10.4 **Uso de la ecuación del gas ideal**

El carbonato de calcio, $CaCO_3(s)$, el principal componente de la piedra caliza, se descompone cuando se calienta en $CaO(s)$ y $CO_2(g)$. Una muestra de $CaCO_3$ se descompone, y el dióxido de carbono se colecta en un matraz de 250 mL. Una vez que se completa la descomposición, el gas tiene una presión de 1.3 atm a una temperatura de 31 °C. ¿Cuántos moles de CO_2 gaseosos se generaron?

SOLUCIÓN

Análisis Nos dan el volumen (250 mL), la presión (1.3 atm) y la temperatura (31 °C) de una muestra de CO_2 gaseoso y se nos pide calcular el número de moles de CO_2 en la muestra.

Estrategia Como tenemos el V, P y T, podemos resolver la ecuación del gas ideal para obtener la incógnita, n.

Solución Al analizar y resolver problemas relacionados con las leyes de los gases, resulta útil tabular la información dada en el problema y después convertir los valores a las unidades que sean consistentes con las de R (0.08206 L-atm/mol-K). En este caso, los valores dados son

$$V = 250\text{ mL} = 0.250\text{ L}$$
$$P = 1.3\text{ atm}$$
$$T = 31\text{ °C} = (31 + 273)\text{ K} = 304\text{ K}$$

Recuerde: *siempre debe utilizar temperatura absoluta cuando resuelva la ecuación del gas ideal.*

Ahora reacomodamos la ecuación del gas ideal (ecuación 10.5) para obtener n

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(1.3\text{ atm})(0.250\text{ L})}{(0.08206\text{ L-atm/mol-K})(304\text{ K})} = 0.013\text{ mol }CO_2$$

Comprobación Las unidades adecuadas se eliminan, lo que asegura que despejamos apropiadamente la ecuación del gas ideal y que hicimos la conversión a las unidades correctas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Las pelotas de tenis por lo regular se llenan con aire o con N_2 gaseoso a una presión superior que la atmosférica para aumentar su "rebote". Si una pelota de tenis tiene un volumen de 144 cm^3 y contiene 0.33 g de N_2 gaseoso, ¿cuál es la presión en el interior de la pelota a 24 °C?

Respuesta: 2.0 atm

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

CÁLCULOS QUE IMPLICAN MUCHAS VARIABLES

En este capítulo veremos una variedad de problemas que se basan en la ecuación del gas ideal, la cual contiene cuatro variables (P, V, n y T) y una constante, R. De acuerdo con el tipo de problema, podríamos despejar cualquiera de las cuatro variables.

Para obtener la información necesaria de problemas que implican más de una variable, se sugieren los siguientes pasos:

1. **Tabule la información**. Lea con cuidado los problemas para determinar cuál variable es la incógnita y cuáles son valores numéricos dados. Cada vez que encuentre un valor numérico, anótelo. En muchos casos, resulta útil construir una tabla con la información dada.
2. **Convierta a unidades consistentes**. Asegúrese de que las cantidades se conviertan a las unidades adecuadas. Al usar la ecuación del gas ideal, por ejemplo, por lo general se utiliza el valor de R que tiene unidades de L-atm/mol-K. Si le dan una presión en torr, tendrá que convertirla a atmósferas antes de usar este valor de R en sus cálculos.
3. **Si una sola ecuación relaciona a las variables, resuélvala para despejar la incógnita**. En el caso de la ecuación del gas ideal, utilizará los siguientes arreglos algebraicos en una ocasión u otra:

$$P = \frac{nRT}{V}, \quad V = \frac{nRT}{P}, \quad n = \frac{PV}{RT}, \quad T = \frac{PV}{nR}$$

4. **Utilice el análisis dimensional**. Utilice las unidades durante todos sus cálculos. El uso del análisis dimensional le permitirá comprobar que resolvió la ecuación correctamente. Si las unidades de la ecuación se eliminan y dan las unidades de la variable deseada, es probable que haya utilizado correctamente la ecuación.

Algunas veces no se dan los valores explícitos para algunas variables, lo que hace parecer que el problema no puede resolverse. Sin embargo, en estos casos le darán información que pueda utilizar para determinar las variables requeridas. Por ejemplo, suponga que va a usar la ecuación del gas ideal para calcular la presión en un problema en el que se da un valor para T, pero no para n y V. Sin embargo, el problema indica que "la muestra de gas contiene 0.15 moles de gas por litro". Podemos transformar esta afirmación en la expresión

$$\frac{n}{V} = 0.15\text{ mol/L}$$

Si despejamos la presión de la ecuación del gas ideal obtenemos

$$P = \frac{nRT}{V} = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

De este modo, podemos resolver la ecuación aunque no contemos con valores específicos de n y V.

Como hemos subrayado todo el tiempo, lo más importante para volverse un experto en la resolución de problemas es efectuar los ejercicios de práctica y los ejercicios asignados al final de cada capítulo. Al utilizar procedimientos sistemáticos, como los que describimos aquí, podrá disminuir al mínimo las dificultades que se presentan al resolver problemas que implican muchas variables.

Relación entre la ecuación del gas ideal y las leyes de los gases

Las leyes de los gases que explicamos en la sección 10.3 son casos especiales de la ecuación del gas ideal. Por ejemplo, cuando n y T se mantienen constantes, nRT es el producto de tres constantes y debe ser por sí mismo una constante.

$$PV = nRT = \text{constante} \quad \text{o} \quad PV = \text{constante} \qquad [10.6]$$

De este modo, tenemos la ley de Boyle. Vemos que si n y T son constantes, los valores individuales de P y V pueden cambiar, pero el producto PV debe permanecer constante.

Utilizamos la ley de Boyle para determinar cómo se modifica el volumen de un gas cuando cambia su presión. Por ejemplo, si un cilindro con un pistón móvil contiene 50.0 L de O_2 gaseoso a 18.5 atm y 21 °C, ¿qué volumen ocupará el gas si la temperatura se mantiene a 21 °C mientras la presión se reduce a 1.00 atm? Como el producto PV es una constante cuando un gas se mantiene a T y n constantes, sabemos que

$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad [10.7]$$

donde P_1 y V_1 son los valores iniciales y P_2 y V_2 son los valores finales. Al dividir ambos lados de esta ecuación entre P_2 obtenemos el volumen final, V_2.

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} = (50.0\ \text{L})\left(\frac{18.5\ \text{atm}}{1.00\ \text{atm}}\right) = 925\ \text{L}$$

La respuesta es razonable, debido a que los gases se expanden conforme sus presiones disminuyen.

De forma similar, podemos comenzar con la ecuación del gas ideal y deducir relaciones entre otras dos variables, V y T (ley de Charles), n y V (ley de Avogadro) o P y T.

EJERCICIO RESUELTO 10.5 **Cálculo del efecto de los cambios de temperatura sobre la presión**

La presión del gas en una lata de aerosol es de 1.5 atm a 25 °C. Suponiendo que el gas en el interior cumple la ecuación del gas ideal, ¿cuál sería la presión si la lata se calentara a 450 °C?

SOLUCIÓN

Análisis Tenemos la presión inicial (1.5 atm) y la temperatura (25 °C) del gas, y se nos pide la presión a una temperatura más elevada (450 °C).

Estrategia El volumen y el número de moles del gas no cambian, por lo que debemos utilizar una relación que vincule la presión y la temperatura. Al convertir la temperatura a la escala Kelvin y si tabulamos la información dada, tenemos

	P	*T*
INICIAL	1.5 atm	298 K
FINAL	P_2	723 K

Solución Para determinar cómo se relacionan P y T, comenzamos con la ecuación del gas ideal y colocamos las cantidades que no cambian (n, V y R) de un lado y las variables (P y T) del otro.

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{constante}$$

Como el cociente P/T es una constante, podemos escribir

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

(donde los subíndices 1 y 2 representan los estados inicial y final, respectivamente). Si reordenamos para despejar P_2 y sustituimos la información dada, obtenemos

$$P_2 = (1.5\ \text{atm})\left(\frac{723\ \text{K}}{298\ \text{K}}\right) = 3.6\ \text{atm}$$

Comprobación Esta respuesta es, por intuición, razonable, ya que al aumentar la temperatura de un gas aumenta su presión.

Comentario De este ejemplo resulta evidente por qué las latas de aerosol llevan una advertencia de no quemarlas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La presión en un tanque de gas natural se mantiene a 2.20 atm. En un día frío de diciembre cuando la temperatura es de −15 °C, el volumen del gas en el tanque es de $3.25 \times 10^3\ \text{m}^3$. ¿Cuál es el volumen de la misma cantidad de gas en un día cuando la temperatura es de 31 °C?

Respuesta: $3.83 \times 10^3\ \text{m}^3$

Con frecuencia nos enfrentamos a la situación en que P, V y T cambian para un número fijo de moles de gas. Como n es constante en esta circunstancia, la ecuación del gas ideal da

$$\frac{PV}{T} = nR = \text{constante}$$

Si representamos las condiciones inicial y final con los subíndices 1 y 2, respectivamente, podemos escribir

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \qquad [10.8]$$

A esta ecuación con frecuencia se le llama *ley de los gases combinados*.

EJERCICIO RESUELTO 10.6 **Cálculo del efecto del cambio de *P* y *T* sobre el volumen de un gas**

Un globo inflado tiene un volumen de 6.0 L al nivel del mar (1.0 atm) y se le permite ascender hasta que la presión es de 0.45 atm. Durante el ascenso, la temperatura del gas baja de 22 a −21 °C. Calcule el volumen del globo en su altitud final.

SOLUCIÓN

Análisis Debemos determinar un nuevo volumen para una muestra de gas en una situación donde cambia la presión y la temperatura.

Estrategia De nuevo procedemos convirtiendo la temperatura a kelvins y tabulando la información dada.

	P	*V*	*T*
INICIAL	1.0 atm	6.0 L	295 K
FINAL	0.45 atm	V_2	252 K

Como n es constante, podemos utilizar la ecuación 10.8.

Solución Si reacomodamos la ecuación 10.8 para despejar V_2, obtenemos

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1} = (6.0\text{ L})\left(\frac{1.0\text{ atm}}{0.45\text{ atm}}\right)\left(\frac{252\text{ K}}{295\text{ K}}\right) = 11\text{ L}$$

Comprobación El resultado parece razonable. Observe que el cálculo implica multiplicar el volumen inicial por una razón de presiones y una razón de temperaturas. Por intuición, esperamos que el descenso de la presión ocasione que el volumen aumente. De forma similar, la disminución de la temperatura debe provocar que el volumen disminuya. Como la diferencia en las presiones es más acentuada que la diferencia en las temperaturas, esperamos que el efecto del cambio de presión predomine en la determinación del volumen final, como sucede.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de 0.50 moles de gas oxígeno se confina a 0 °C y 1.0 atm en un cilindro con un pistón móvil. El pistón comprime el gas de manera que el volumen final es la mitad del volumen inicial y la presión final es 2.2 atm. ¿Cuál es la temperatura final del gas en grados Celsius?

Respuesta: 27 °C

10.5 OTRAS APLICACIONES DE LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL

En esta sección se usará la ecuación del gas ideal, primero para definir la relación entre la densidad de un gas y su masa molar, y después para calcular los volúmenes de gases formados o consumidos en reacciones químicas.

Densidades de los gases y masa molar

Recuerde que la densidad tiene unidades de masa por unidad de volumen ($d = m/V$). (Sección 1.4) Podemos arreglar la ecuación del gas ideal para calcular las unidades similares de moles por unidad de volumen:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

Si multiplicamos ambos lados de esta ecuación por la masa molar, $\mathcal{M}$, que es el número de gramos en 1 mol de sustancia, obtenemos

$$\frac{n\mathcal{M}}{V} = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \quad [10.9]$$

El término de la izquierda es igual a la densidad en gramos por litro:

$$\frac{\text{moles}}{\text{litro}} \times \frac{\text{gramos}}{\text{mol}} = \frac{\text{gramos}}{\text{litro}}$$

Así, la densidad, d, del gas está dada por la expresión de la derecha en la ecuación 10.9:

$$d = \frac{n\mathcal{M}}{V} = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \quad [10.10]$$

Esta ecuación nos dice que la densidad de un gas depende de su presión, masa molar y temperatura. Cuanto mayor es la masa molar y la presión, más denso es el gas. A mayor temperatura, menos denso será el gas. Aunque los gases forman mezclas homogéneas, un gas menos denso estará arriba de uno más denso si no se mezclan. Por ejemplo, el CO_2 tiene una masa molar mayor que la del N_2 u O_2, y es, por lo tanto, más denso que el aire. Por esta razón, cuando se libera CO_2 de un extintor contra fuego de CO_2, este evita que el O_2 llegue al material combustible. El "hielo seco", que es CO_2 sólido, se convierte directamente en gas CO_2 a temperatura ambiente, y la "niebla" resultante (que en realidad son gotas de agua condensadas por el efecto del CO_2 frío) fluye hacia abajo en el aire (◄ **FIGURA 10.12**).



▲ **FIGURA 10.12 El gas dióxido de carbono fluye hacia abajo porque es más denso que el aire.** La "niebla" de CO_2 no es el gas hecho visible; más bien, está formada por gotas de agua que se condensaron del vapor de agua en el aire.

Cuando se tienen masas molares iguales de dos gases a la misma presión, pero a diferentes temperaturas, el gas más caliente es menos denso que el más frío, por lo que el gas caliente se eleva. La diferencia entre las densidades de aire caliente y frío es responsable de la elevación de globos de aire caliente, así como de muchos fenómenos en el clima, como la formación de grandes nubes durante las tormentas con rayos.

PIÉNSELO UN POCO

¿El vapor de agua es más o menos denso que el N_2, en las mismas condiciones de temperatura y presión?

EJERCICIO RESUELTO 10.7 Cálculo de la densidad de un gas

¿Cuál es la densidad del vapor del tetracloruro de carbono a 714 torr y 125 °C?

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide calcular la densidad de un gas a partir de su nombre, presión y temperatura. Con su nombre podemos escribir la fórmula química de la sustancia y determinar su masa molar.

Estrategia Podemos utilizar la ecuación 10.10 para calcular la densidad. Sin embargo, antes de usarla, debemos convertir las cantidades dadas a las unidades adecuadas. De grados Celsius a kelvins, y la presión en atmósferas. También debemos calcular la masa molar del CCl_4.

Solución La temperatura absoluta es $125 + 273 = 398$ K. La presión es (714 torr)(1 atm/760 torr) = 0.939 atm. La masa molar del CCl_4 es $12.01 + (4)(35.5) = 153.8$ g/mol. Por lo tanto,

$$d = \frac{(0.939\ \text{atm})(153.8\ \text{g/mol})}{(0.08206\ \text{L-atm/mol-K})(398\ \text{K})} = 4.42\ \text{g/L}$$

Comprobación Si dividimos la masa molar (g/mol) entre la densidad (g/L), obtenemos L/mol. El valor numérico es aproximadamente $154/4.4 = 35$. Esta es una buena estimación para el volumen molar de un gas calentado a 125 °C a una presión cercana a la atmosférica, por lo que nuestra respuesta es razonable.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La masa molar media de la atmósfera en la superficie de Titán, la luna más grande de Saturno, es de 28.6 g/mol. La temperatura en la superficie es de 95 K y la presión es de 1.6 atm. Suponiendo un comportamiento ideal, calcule la densidad de la atmósfera de Titán.

Respuesta: 5.9 g/L

La ecuación 10.10 se puede reacomodar para despejar la masa molar de un gas:

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} \qquad [10.11]$$

De este modo, podemos utilizar la densidad de un gas medida experimentalmente para determinar la masa molar de las moléculas del gas, como se muestra en el ejercicio resuelto 10.8.

EJERCICIO RESUELTO 10.8 **Cálculo de la masa molar de un gas**

Primero, se evacua un matraz grande que tiene una masa de 134.567 g. Cuando el matraz se llena de nuevo con un gas de masa molar desconocida a una presión de 735 torr a 31 °C, su masa es 137.456 g. Cuando el matraz se vacía de nuevo y después se llena con agua a 31 °C, su masa es 1067.9 g (la densidad del agua a esta temperatura es 0.997 g/mL). Considerando que se aplica la ecuación del gas ideal, calcule la masa molar del gas.

SOLUCIÓN

Análisis Nos proporcionan la temperatura (31 °C) y la presión (735 torr) de un gas, junto con la información para determinar su volumen y masa, y se nos pide calcular su masa molar.

Estrategia Debemos utilizar la información dada sobre la masa para calcular el volumen del recipiente y la masa del gas dentro de él. A partir de esto calculamos la densidad del gas y luego aplicamos la ecuación 10.11 para estimar la masa molar del gas.

Solución La masa del gas es la diferencia entre la masa del matraz lleno con el gas y la masa del matraz evacuado:

$$137.456 \text{ g} - 134.567 \text{ g} = 2.889 \text{ g}$$

El volumen del gas es igual al volumen del agua que el matraz puede contener, calculado a partir de la masa y densidad del agua. La masa del agua es la diferencia entre las masas del matraz lleno y evacuado:

$$1067.9 \text{ g} - 134.567 \text{ g} = 933.3 \text{ g}$$

Si reacomodamos la ecuación de la densidad ($d = m/V$), tenemos

$$V = \frac{m}{d} = \frac{(933.3 \text{ g})}{(0.997 \text{ g/mL})} = 936 \text{ mL} = 0.936 \text{ L}$$

Conociendo la masa del gas (2.889 g) y su volumen (0.936 L), podemos calcular su densidad:

$$2.889 \text{ g}/0.936 \text{ L} = 3.09 \text{ g/L}$$

Después de convertir la presión a atmósferas y la temperatura a kelvins, podemos utilizar la ecuación 10.11 para calcular la masa molar:

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} = \frac{(3.09 \text{ g/L})(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(304 \text{ K})}{(0.09671) \text{ atm}} = 79.7 \text{ g/mol}$$

Comprobación Las unidades son las apropiadas y el valor de la masa molar obtenido es razonable para una sustancia que es gaseosa cerca de la temperatura ambiente.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la masa molar promedio del aire seco si tiene una densidad de 1.17 g/L a 21 °C y 740.0 torr.

Respuesta: 29.0 g/mol

Volúmenes de gases en reacciones químicas

Con frecuencia nos preocupa conocer la identidad y/o cantidad de un gas implicado en una reacción química. Así, esta es útil para calcular los volúmenes de los gases consumidos o producidos en las reacciones. Dichos cálculos se basan en el uso del concepto de mol junto con las ecuaciones químicas balanceadas. (Sección 3.6) Los coeficientes de las ecuaciones químicas balanceadas nos indican las cantidades relativas (en moles) de los reactivos y productos de una reacción. La ecuación del gas ideal relaciona el número de moles de un gas con *P*, *V* y *T*.

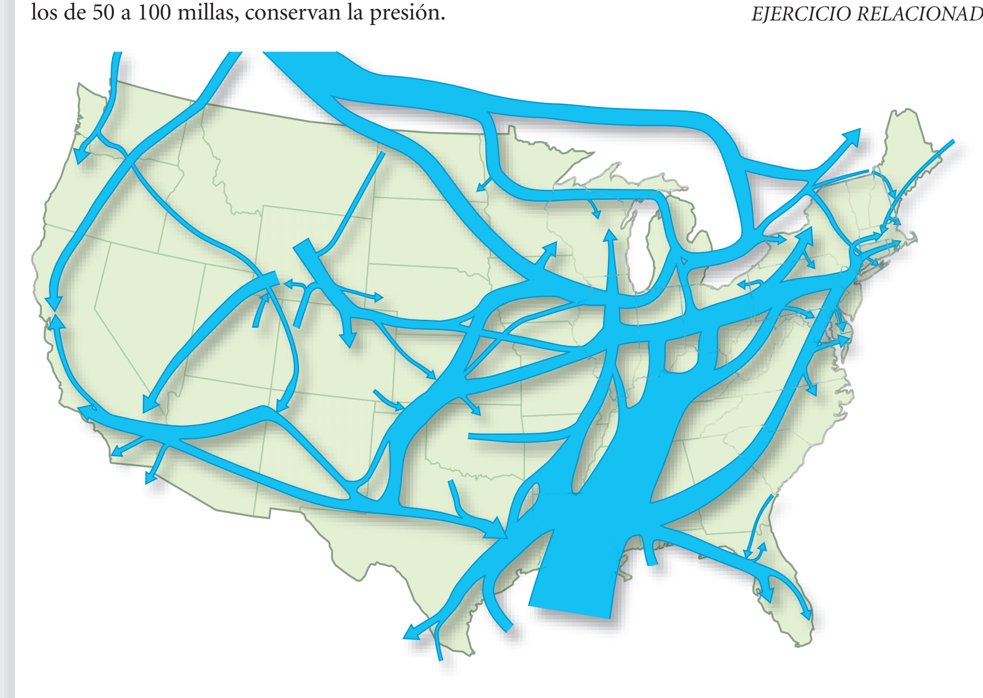
LA QUÍMICA EN ACCIÓN

TUBERÍAS DE GAS

En el mundo desarrollado, la extensa red subterránea de tuberías se utiliza para mover grandes cantidades de líquidos y gases a través de cientos de kilómetros. En esencia, todas las sustancias que son gases a TPE son transportados comercialmente por tubería, pero el mayor volumen transportado por el momento es de gas natural (▼ **FIGURA 10.13**). Este gas rico en metano proveniente de los pozos de petróleo y gas se procesa para eliminar partículas, agua y diversas impurezas gaseosas como sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. Entonces el gas se comprime a presiones que varían de 3.5 MPa (35 atm) a 10 MPa (100 atm), dependiendo de la antigüedad y del diámetro de la tubería. Grandes estaciones de compresores a lo largo de la tubería, espaciadas en intervalos de 50 a 100 millas, conservan la presión.

Recuerde de la figura 5.25 que el gas natural es una fuente importante de energía para Estados Unidos. Para satisfacer esta demanda, el metano debe ser transportado desde los pozos de origen en Estados Unidos y Canadá a todas partes de la nación. La longitud total del gasoducto para el transporte de gas natural en Estados Unidos es de aproximadamente 6×10^5 km y sigue creciendo. Estados Unidos está dividido en siete regiones. La capacidad de entrega total de gas natural a las siete regiones supera a los 2.7×10^{12} L (medido a TPE); ¡casi 100 mil millones de pies cúbicos por día! El volumen total del gasoducto no es lo suficientemente grande para las enormes cantidades de gas natural transportado y sacado del sistema de forma continua. Por esta razón, las instalaciones de almacenamiento subterráneas, tales como cavernas de sal y otras formaciones naturales, se emplean para contener grandes cantidades de gas.

EJERCICIO RELACIONADO: 10.126



◄ **FIGURA 10.13 Red de tubería de gas natural en Estados Unidos.** La flecha más gruesa representa el flujo de 15,000 millones de pies cúbicos de gas por día; la flecha más delgada representa el flujo de 1000 millones de pies cúbicos por día.

EJERCICIO RESUELTO 10.9 **Relacionar el volumen de un gas con la cantidad de otra sustancia en una reacción**

Las bolsas de aire de seguridad de los automóviles se inflan con nitrógeno gaseoso generado por la rápida descomposición de la azida de sodio, NaN_3:

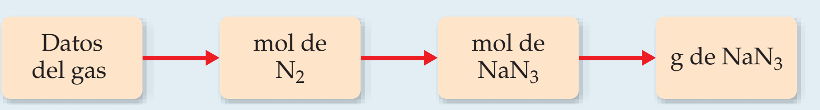
$$2\,NaN_3(s) \longrightarrow 2\,Na(s) + 3\,N_2(g)$$

Si una bolsa de aire tiene un volumen de 36 L y va a llenarse con nitrógeno gaseoso a una presión de 1.15 atm a una temperatura de 26.0 °C, ¿cuántos gramos de NaN_3 deberán descomponerse?

SOLUCIÓN

Análisis Este es un problema de varias etapas. Nos dan los datos del N_2 gaseoso: volumen, presión y temperatura y la ecuación química para la reacción por medio de la cual se genera N_2. Debemos utilizar esta información para calcular el número de gramos de NaN_3 necesarios para obtener el N_2 requerido.

Estrategia Debemos utilizar los datos del gas (P, V y T) y la ecuación del gas ideal para calcular el número de moles de N_2 gaseoso que debe formarse para que la bolsa de aire funcione correctamente. Después utilizamos la ecuación balanceada para determinar el número de moles de NaN_3 necesario. Por último, convertimos los moles de NaN_3 a gramos.



Solución El número de moles de N_2 se determina utilizando la ecuación del gas ideal:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.15 \text{ atm})(36 \text{ L})}{(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(299 \text{ K})} = 1.69 \text{ mol } N_2$$

Utilizamos los coeficientes de la ecuación balanceada para calcular el número de moles de NaN_3.

$$(1.69 \text{ mol } N_2)\left(\frac{2 \text{ mol } NaN_3}{3 \text{ mol } N_2}\right) = 1.12 \text{ mol } NaN_3$$

Por último, utilizando la masa molar de NaN_3, convertimos los moles de NaN_3 a gramos:

$$(1.12 \text{ mol } NaN_3)\left(\frac{65.0 \text{ g } NaN_3}{1 \text{ mol } NaN_3}\right) = 73 \text{ g } NaN_3$$

Comprobación Las unidades se cancelan adecuadamente en cada paso de los cálculos, dándonos las unidades correctas en la respuesta, g de NaN_3.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

En la primera etapa de un proceso industrial para producir ácido nítrico, el amoniaco reacciona con oxígeno en presencia de un catalizador adecuado para formar óxido nítrico y vapor de agua:

$$4 \; NH_3(g) + 5 \; O_2(g) \longrightarrow 4 \; NO(g) + 6 \; H_2O(g)$$

¿Cuántos litros de $NH_3(g)$ a 850 °C y 5.00 atm se requieren para que reaccionen con 1.00 mol de $O_2(g)$ en esta reacción?
Respuesta: 14.8 L

10.6 MEZCLAS DE GASES Y PRESIONES PARCIALES

Hasta el momento hemos considerado principalmente el comportamiento de los gases puros, aquellos que consisten en una sola sustancia en el estado gaseoso. ¿Cómo tratamos los gases compuestos de una mezcla de dos o más gases distintos? Mientras estudiaba las propiedades del aire, John Dalton ∞ (Sección 2.1) hizo una importante observación: *la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviera solo*. La presión ejercida por un componente en particular de una mezcla de gases se conoce como la **presión parcial** de ese gas. La observación de Dalton se conoce como la **ley de Dalton de las presiones parciales**.


PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo se ve afectada la presión ejercida por el N_2 gaseoso cuando se introduce algo de O_2 en un recipiente si la temperatura y el volumen permanecen constantes?

Si hacemos que P_t sea la presión total de una mezcla de gases y P_1, P_2, P_3, y así sucesivamente, sean las presiones parciales de los gases individuales, podemos escribir la ley de Dalton de las presiones parciales de la siguiente forma:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots \qquad [10.12]$$

Esta ecuación implica que cada uno de los gases de la mezcla se comporta de forma independiente respecto de los otros, como podemos ver en el siguiente análisis. Sea n_1, n_2, n_3, y así sucesivamente, el número de moles de cada uno de los gases en la mezcla, y n_t el número total de moles de gas. Si cada uno de los gases cumple la ecuación del gas ideal, podemos escribir

$$P_1 = n_1\left(\frac{RT}{V}\right); \quad P_2 = n_2\left(\frac{RT}{V}\right); \quad P_3 = n_3\left(\frac{RT}{V}\right); \quad \text{y así sucesivamente}$$

Todos los gases de la mezcla se encuentran a la misma temperatura y ocupan el mismo volumen. Por lo tanto, si sustituimos lo anterior en la ecuación 10.12, obtenemos

$$P_t = (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots)\left(\frac{RT}{V}\right) = n_t\left(\frac{RT}{V}\right) \qquad [10.13]$$

Es decir, a temperatura y volumen constantes, la presión total de una muestra de gas está determinada por el número total de moles del gas presente, ya sea que dicho total represente solo a un gas o a una mezcla de gases.

EJERCICIO RESUELTO 10.10 **Aplicación de la ley de Dalton de las presiones parciales**

Una mezcla gaseosa formada por 6.00 g de O_2 y 9.00 g de CH_4 se coloca en un recipiente de 15.0 L a 0 °C. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas y cuál es la presión total en el recipiente?

SOLUCIÓN

Análisis Debemos calcular la presión de dos gases distintos en el mismo volumen y a la misma temperatura.

Estrategia Debido a que cada gas se comporta de forma independiente, utilizamos la ecuación del gas ideal para calcular la presión que cada uno ejercería si el otro no estuviera presente. La presión total es la suma de estas dos presiones parciales.

Solución Primero debemos convertir la masa de cada gas a moles:

$$n_{O_2} = (6.00 \text{ g } O_2)\left(\frac{1 \text{ mol } O_2}{32.0 \text{ g } O_2}\right) = 0.188 \text{ mol } O_2$$

$$n_{CH_4} = (9.00 \text{ g } CH_4)\left(\frac{1 \text{ mol } CH_4}{16.0 \text{ g } CH_4}\right) = 0.563 \text{ mol } CH_4$$

Utilizamos la ecuación del gas ideal para calcular la presión parcial de cada gas:

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{V} = \frac{(0.188 \text{ mol})(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(273\text{K})}{15.0\text{L}} = 0.281 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}RT}{V} = \frac{(0.563 \text{ mol})(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(273 \text{ K})}{15.0 \text{ L}} = 0.841 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (ecuación 10.12), la presión total en el recipiente es la suma de las presiones parciales:

$$P_t = P_{O_2} + P_{CH_4} = 0.281 \text{ atm} + 0.841 \text{ atm} = 1.122 \text{ atm}$$

Comprobación Una presión de aproximadamente 1 atm parece correcta para una mezcla de alrededor de 0.2 moles de O_2 y un poco más de 0.5 moles de CH_4 juntos en un volumen de 15 L, ya que un mol de un gas ideal a 1 atm de presión y 0 °C ocuparía aproximadamente 22 L.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la presión total ejercida por una mezcla de 2.00 g de $H_2(g)$ y 8.00 g de $N_2(g)$ a 273 K en un recipiente de 10.0 L?
Respuesta: 2.86 atm

Presiones parciales y fracciones molares

Debido a que cada gas en una mezcla se comporta de forma independiente, podemos relacionar la cantidad de un gas dado en una mezcla con su presión parcial. En el caso de un gas ideal, escribimos

$$\frac{P_1}{P_t} = \frac{n_1 RT/V}{n_t RT/V} = \frac{n_1}{n_t} \qquad [10.14]$$

La relación n_1/n_t se conoce como *fracción molar del gas 1*, la cual se representa como X_1. La **fracción molar**, X, es un número adimensional que expresa la relación del número de moles de un componente con respecto al número total de moles en la mezcla. Así, para el gas 1 tenemos

$$X_1 = \frac{\text{moles del compuesto 1}}{\text{moles totales}} = \frac{n_1}{n_t} \qquad [10.15]$$

Podemos combinar las ecuaciones 10.14 y 10.15 para obtener

$$P_1 = \left(\frac{n_1}{n_t}\right)P_t = X_1 P_t \qquad [10.16]$$

▲ **FIGURA 10.14 El aire es aproximadamente 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno, más una mezcla de muchos otros gases.**

La fracción molar del N_2 en el aire es 0.78, es decir, 78% de las moléculas del aire son de N_2 (◀ **FIGURA 10.14**). Esto significa que si la presión barométrica total es de 760 torr, entonces la presión parcial del N_2 es

$$P_{N_2} = (0.78)(760 \text{ torr}) = 590 \text{ torr}$$

Este resultado por intuición tiene sentido: ya que el N_2 conforma 78% de la mezcla y contribuye con 78% de la presión total.

EJERCICIO RESUELTO 10.11 **Relación de las fracciones molares y las presiones parciales**

Un estudio sobre los efectos de ciertos gases sobre el crecimiento de las plantas establece que se requiere una atmósfera sintética compuesta por 1.5% mol de CO_2, 18.0% mol de O_2 y 80.5% mol de Ar. ***a)*** Calcule la presión parcial del O_2 en la mezcla si la presión total de la atmósfera es de 745 torr. ***b)*** Si esta atmósfera se mantiene en un espacio de 121 L a 295 K, ¿cuántos moles de O_2 se necesitan?

SOLUCIÓN

Análisis *a*) Primero debemos calcular la presión parcial del O_2 dado su porcentaje molar y la presión total de la mezcla. *b*) Tenemos que calcular el número de moles de O_2 en la mezcla dado su volumen (121 L), presión (745 torr) y presión parcial (inciso *a*).

Estrategia *a*) Calculamos las presiones parciales utilizando la ecuación 10.16. *b*) Después utilizaremos P_{O_2}, V y T en la ecuación del gas ideal para calcular el número de moles de O_2.

Solución

a) El porcentaje molar es solo la fracción molar multiplicada por 100. Por lo tanto, la fracción molar del O_2 es 0.180. Utilizando la ecuación 10.16, tenemos

$$P_{O_2} = (0.180)(745 \text{ torr}) = 134 \text{ torr}$$

b) Si tabulamos las variables dadas y las convertimos a las unidades apropiadas, tenemos

$$P_{O_2} = (134 \text{ torr})\left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}}\right) = 0.176 \text{ atm}$$

$$V = 121 \text{ L}$$

$$n_{O_2} = ?$$

$$R = 0.08206 \frac{\text{L-atm}}{\text{mol-K}}$$

$$T = 295 \text{ K}$$

Al despejar n_{O_2} de la ecuación del gas ideal, tenemos

$$n_{O_2} = P_{O_2}\left(\frac{V}{RT}\right)$$

$$= (0.176 \text{ atm}) \frac{121 \text{ L}}{(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(295 \text{ K})} = 0.879 \text{ mol}$$

Comprobación Las unidades concuerdan de forma satisfactoria y la respuesta parece tener el orden de magnitud correcto.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

A partir de los datos obtenidos por el *Voyager 1*, los científicos han estimado la composición de la atmósfera de Titán, la luna más grande de Saturno. La presión en la superficie de Titán es de 1220 torr. La atmósfera consiste en 82% mol de N_2, 12% mol de Ar y 6.0% mol de CH_4. Calcule la presión parcial de cada gas.

Respuesta: 1.0×10^3 torr N_2, 1.5×10^2 torr Ar y 73 torr CH_4

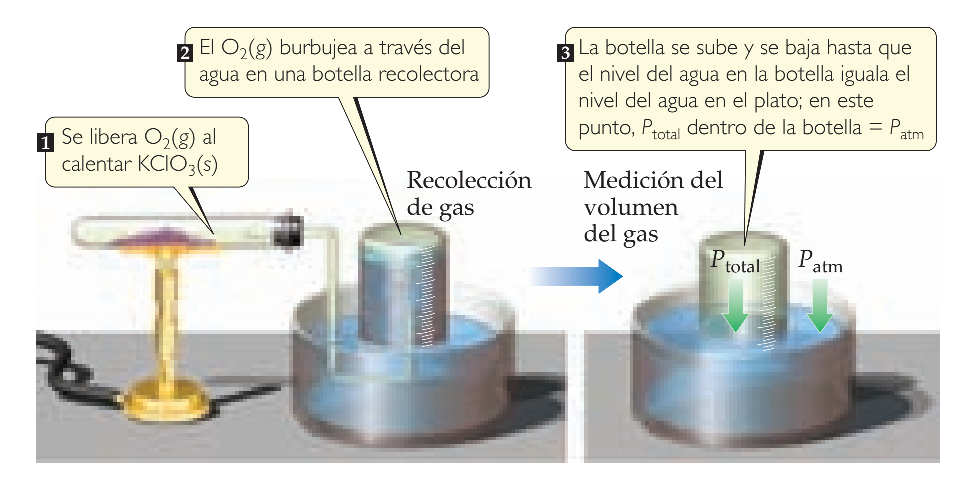
Recolección de gases sobre agua

Un experimento que con frecuencia se realiza en los laboratorios de química general implica la determinación del número de moles de un gas generado a partir de una reacción química. Algunas veces este gas se recolecta sobre agua. Por ejemplo, el clorato de potasio sólido, $KClO_3$, puede descomponerse calentándolo en un tubo de ensayo, colocado como se muestra en la ▼ **FIGURA 10.15**. La ecuación balanceada para la reacción es

$$2 \text{ KClO}_3(s) \longrightarrow 2 \text{ KCl}(s) + 3 \text{ O}_2(g) \quad [10.17]$$

El oxígeno gaseoso se recolecta en una botella que en un principio está llena de agua y después se invierte en un recipiente con agua.

Una vez que se completa la reacción, el volumen del gas recolectado se mide subiendo o bajando la botella según sea necesario hasta que los niveles de agua dentro y fuera de la botella sean iguales. Cuando se cumple esta condición, la presión en el interior de la botella es igual a



◀ **FIGURA 10.15 Recolección sobre agua de un gas insoluble en agua.**

la presión atmosférica. La presión total en el interior es la suma de la presión del gas recolectado y la presión del vapor de agua en equilibrio con el agua líquida.

$$P_{total} = P_{gas} + P_{H_2O} \qquad [10.18]$$

Los valores para P_{H_2O} a diferentes temperaturas se presentan en el apéndice B.

EJERCICIO RESUELTO 10.12 **Cálculo de la cantidad de gas recolectada sobre agua**

Cuando una muestra de $KClO_3$ se descompone parcialmente en el montaje que se presenta en la figura 10.15, el volumen del gas recolectado es de 0.250 L a 26 °C y 765 torr de presión total. ***a***) ¿Cuántos moles de O_2 se recolectan? ***b***) ¿Cuántos gramos de $KClO_3$ se descompusieron?

SOLUCIÓN

***a*) Análisis** Necesitamos calcular el número de moles de O_2 gaseoso en un recipiente que también contiene vapor de agua.

Estrategia Contamos con los valores de *V* y *T*. Para utilizar la ecuación del gas ideal y calcular la incógnita, n_{O_2}, también debemos conocer la presión parcial del O_2 en el sistema. Podemos calcular esta presión parcial a partir de la presión total (765 torr) y la presión del vapor de agua.

Solución La presión parcial del O_2 gaseoso es la diferencia entre la presión total y la presión del vapor de agua a 26 °C, 25 torr (apéndice B):

$$P_{O_2} = 765 \text{ torr} - 25 \text{ torr} = 740 \text{ torr}$$

Utilizamos la ecuación del gas ideal para calcular el número de moles de O_2:

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2}V}{RT} = \frac{(740 \text{ torr})(1 \text{ atm}/760 \text{ torr})(0.250 \text{ L})}{(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(299 \text{ K})} = 9.92 \times 10^{-3} \text{ mol } O_2$$

***b*) Análisis** Ahora debemos calcular el número de moles del reactivo $KClO_3$ descompuesto.

Estrategia Utilizamos el número de moles de O_2 formado y la ecuación química balanceada para determinar el número de moles de $KClO_3$ descompuesto, lo que después podemos convertir a gramos de $KClO_3$.

Solución A partir de la ecuación 10.17, tenemos que 2 moles de $KClO_3 \simeq$ 3 moles de O_2. La masa molar del $KClO_3$ es 122.6 g/mol. Entonces, convertimos los moles de O_2 que encontramos en el inciso *a*) en moles de $KClO_3$ y después a gramos de $KClO_3$:

$$(9.92 \times 10^{-3} \text{ mol } O_2)\left(\frac{2 \text{ mol } KClO_3}{3 \text{ mol } O_2}\right)\left(\frac{122.6 \text{ g } KClO_3}{1 \text{ mol } KClO_3}\right) = 0.811 \text{ g } KClO_3$$

Comprobación Las unidades se eliminan de manera adecuada en nuestros cálculos. Los números de moles de O_2 y $KClO_3$ parecen razonables, dado el pequeño volumen de gas recolectado.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El nitrito de amonio, NH_4NO_2, se descompone cuando se calienta y forma gas N_2:

$$NH_4NO_2(s) \longrightarrow N_2(g) + 2\, H_2O(l)$$

Cuando una muestra de NH_4NO_2 se descompone en un tubo de ensayo, como en la figura 10.15, se recolectan 511 mL de gas N_2 sobre agua a 26 °C y 745 torr de presión total. ¿Cuántos gramos de NH_4NO_2 se descompusieron?

Respuesta: 1.26 g

10.7 TEORÍA CINÉTICA-MOLECULAR DE LOS GASES

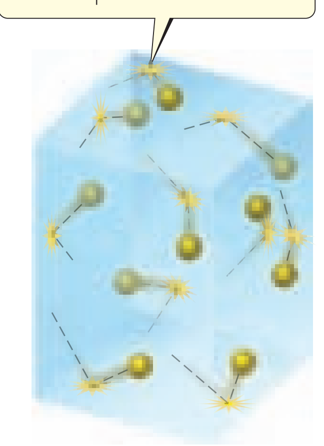
La ecuación del gas ideal describe *cómo* se comportan los gases, pero no explica *por qué* se comportan como lo hacen. ¿Por qué un gas se expande cuando se calienta a presión constante? O, ¿por qué su presión aumenta cuando el gas se comprime a temperatura constante? Para comprender las propiedades físicas de los gases, necesitamos un modelo que nos ayude a visualizar lo que sucede con las partículas del gas cuando cambian las condiciones experimentales, como la presión o la temperatura. Dicho modelo, conocido como la **teoría cinética-molecular de los gases**, fue desarrollado durante un periodo de aproximadamente 100 años, que culminó en 1857 cuando Rudolf Clausius (1822-1888) publicó una forma completa y satisfactoria de la teoría.

La teoría cinética molecular (la teoría de las moléculas en movimiento) se resume con los siguientes enunciados:

1. Los gases consisten en grandes cantidades de moléculas que se encuentran en continuo movimiento aleatorio (aquí utilizamos la palabra *molécula* para designar la partícula más pequeña de cualquier gas; algunos gases, como los nobles, consisten en átomos individuales. Todo lo que se aprende acerca del comportamiento del gas a partir de la teoría cinética molecular se aplica por igual a los gases atómicos).
2. El volumen combinado de todas las moléculas del gas es insignificante comparado con el volumen total en el que está contenido el gas.
3. Las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas del gas son insignificantes.
4. Es posible transferir energía entre las moléculas durante las colisiones pero, siempre y cuando la temperatura del gas permanezca constante, la energía cinética *promedio* de las moléculas no cambia con el tiempo.
5. La energía cinética promedio de las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta. A cualquier temperatura dada, las moléculas de todos los gases tienen la misma energía cinética promedio.

La teoría cinética molecular explica tanto la presión como la temperatura en un nivel molecular. La presión de un gas es ocasionada por las colisiones de las moléculas con las paredes del recipiente (▶ **FIGURA 10.16**). La magnitud de la presión está determinada por la frecuencia y la fuerza con que las moléculas colisionan con las paredes.

La temperatura absoluta de un gas es una medida de la energía cinética *promedio* de sus moléculas. Si dos gases distintos se encuentran a la misma temperatura, sus moléculas tienen la misma energía cinética promedio (enunciado 5 de la teoría cinética molecular). Si la temperatura absoluta de un gas se duplica, la energía cinética promedio de sus moléculas se duplica. Así, el movimiento molecular aumenta cuando se incrementa la temperatura.



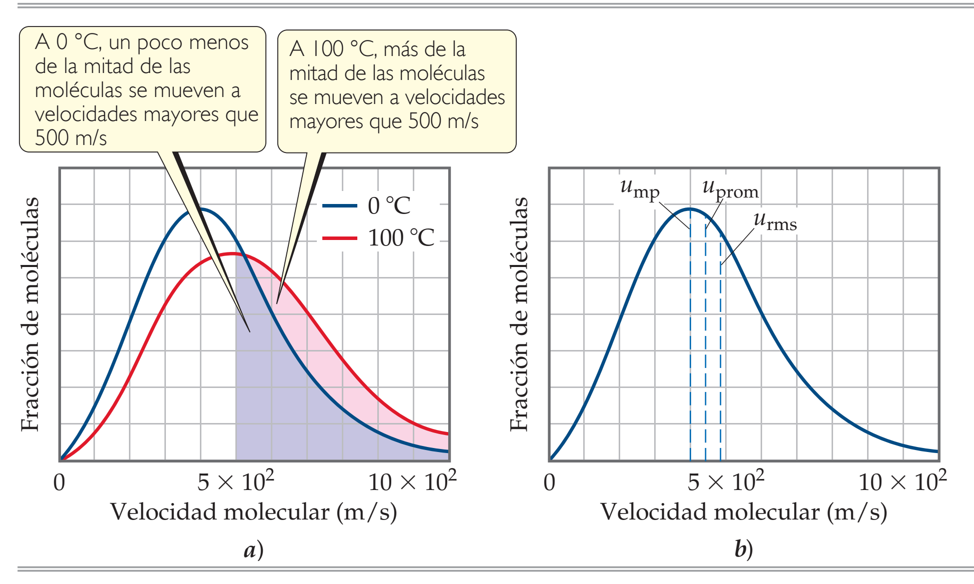
▲ **FIGURA 10.16 Origen molecular de la presión de un gas.**

Distribuciones de las velocidades moleculares

Aunque en conjunto las moléculas de una muestra de gas tienen una energía cinética *promedio* y, por lo tanto, una velocidad promedio, las moléculas individuales se mueven a diferentes velocidades. Las moléculas en movimiento colisionan frecuentemente con otras moléculas. El momento lineal se conserva en cada colisión, pero una de las moléculas que colisionan puede desviarse a alta velocidad mientras que la otra puede detenerse casi por completo. El resultado es que las moléculas en cualquier instante tienen un amplio intervalo de velocidades. En la ▼ **FIGURA 10.17***a*) se muestra la distribución de las velocidades moleculares para el nitrógeno gaseoso a 0 y a 100 °C; vemos que una fracción más grande de moléculas a 100 °C se mueven a alta velocidad. Esto significa que la muestra a 100 °C tiene energía cinética promedio elevada.

IMAGINE

Calcule la fracción de moléculas a 100 °C con rapidez menor de 300 m/s.



◀ **FIGURA 10.17 Distribución de velocidades moleculares para el gas nitrógeno.** *a*) El efecto de la temperatura sobre la velocidad molecular. El área relativa bajo la curva para un intervalo de velocidades da la fracción relativa de moléculas que tienen esa velocidad. *b*) Posición de la velocidad más probable (u_{mp}), promedio (u_{prom}) y la raíz de la velocidad cuadrática media (u_{rms}) de las moléculas de gas. Los datos que aquí se muestran son para el gas de nitrógeno a 0 °C.

En cualquier gráfica de velocidades moleculares en una muestra de gas, el pico de la curva representa la velocidad más probable u_{mp}, que es la velocidad del mayor número de moléculas [figura 10.17*b*)]. Por ejemplo, las velocidades más probables en la figura 10.17*a*) son 4×10^2 m/s para la muestra a 0 °C y 5×10^2 m/s para la muestra a 100 °C. La figura 10.17*b*) también muestra el valor de la **raíz de la velocidad cuadrática media** (**rms**, por sus siglas en inglés), u_{rms}, de las moléculas. Esta es la velocidad de una molécula que tiene una energía cinética idéntica a la energía cinética promedio de la muestra. La velocidad rms no es exactamente igual a la velocidad promedio (o media), u_{prom}. Sin embargo, la diferencia entre las dos es pequeña. Por ejemplo, en la figura 10.17*b*), la raíz de la velocidad cuadrática media es casi 5×10^2 m/s y la velocidad promedio es aproximadamente 4.5×10^2 m/s.

Si calcula las velocidades rms como lo haremos en la sección 10.8, encontrará que la velocidad rms es casi 6×10^2 m/s para la muestra a 100 °C, pero ligeramente menor que 5×10^2 m/s para la muestra a 0 °C. Observe que la curva de distribución se hace más amplia conforme se eleva la temperatura, lo que nos indica que el intervalo de velocidades moleculares aumenta con la temperatura.

La velocidad rms es importante debido a que la energía cinética promedio de las moléculas de gas en una muestra es igual a $\frac{1}{2} m(u_{rms})^2$.  (Sección 5.1) Dado que la masa no cambia con la temperatura, el aumento en la energía cinética promedio $\frac{1}{2} m(u_{rms})^2$ conforme la temperatura aumenta implica que la velocidad rms de las moléculas (así como su velocidad promedio) se incrementa conforme la temperatura aumenta.

PIÉNSELO UN POCO

Considere tres muestras de gas a 298 K: HCl, H_2 y O_2. Clasifique las moléculas en orden creciente de velocidad promedio.

Aplicación de la teoría cinética molecular a las leyes de los gases

Las observaciones empíricas de las propiedades de los gases, expresadas por las diversas leyes de los gases, se comprenden con facilidad en términos de la teoría cinética molecular. Los siguientes ejemplos ilustran este punto:

1. **Un aumento de volumen a temperatura constante causa que la presión disminuya.** Una temperatura constante significa que la energía cinética promedio de las moléculas del gas permanece sin cambio. Esto significa que la velocidad rms de las moléculas permanece sin cambio. Cuando el volumen aumenta, las moléculas deben moverse una mayor distancia entre colisiones. Como consecuencia, hay menos colisiones por unidad de tiempo con las paredes del recipiente, lo cual significa que la presión disminuye. Así, la teoría cinética molecular explica la ley de Boyle.
2. **Un aumento de temperatura a volumen constante causa que la presión aumente.** Un aumento en la temperatura significa un incremento en la energía cinética promedio de las moléculas y en la u_{rms}. Puesto que si no hay cambio en el volumen, el aumento en la temperatura ocasionará más colisiones con las paredes por unidad de tiempo debido a que todas las moléculas se están moviendo más rápido. Además, el momento lineal durante cada colisión aumenta (las moléculas chocan con las paredes con más fuerza). Un mayor número de colisiones más enérgicas significa que la presión aumenta, y la teoría explica este aumento.

EJERCICIO RESUELTO 10.13 Aplicación de la teoría cinética molecular

Una muestra de O_2 gaseoso inicialmente a TPE se comprime a un menor volumen a temperatura constante. ¿Qué efecto tiene este cambio sobre ***a***) la energía cinética promedio de las moléculas de O_2, ***b***) su velocidad promedio, ***c***) el número total de colisiones de las moléculas que tienen con las paredes del recipiente en una unidad de tiempo, ***d***) el número de colisiones que tienen con una unidad de área de la pared del recipiente por unidad de tiempo?

SOLUCIÓN

Análisis Debemos aplicar los conceptos de la teoría cinética molecular a una situación en la que un gas se comprime a temperatura constante.

Estrategia Determinaremos cómo las cantidades de *a*) a *d*) se ven afectadas por el cambio de volumen a temperatura constante.

UNA MIRADA DE CERCA

LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL

Comenzando con los cinco enunciados citados en el libro sobre la teoría cinética molecular, es posible deducir la ecuación del gas ideal. Sin embargo, en lugar de proceder con una deducción, consideremos términos de cierto modo cualitativos para llegar a dicha ecuación siguiendo estos enunciados. La fuerza total de las colisiones moleculares sobre las paredes y, por lo tanto, la presión (fuerza por unidad de área, sección 10.2) producida por estas colisiones dependen de qué tan fuerte chocan las moléculas con las paredes (impulso impartido por colisión) y de la frecuencia con que ocurren estas colisiones:

$$P \propto \text{impulso impartido por colisión} \times \text{frecuencia de colisiones}$$

Para una molécula que viaja a velocidad rms, el impulso impartido por una colisión con un pared depende del momento lineal de la molécula; es decir, depende del producto de su masa y velocidad, mu_{rms}. La frecuencia de las colisiones es proporcional tanto al número de moléculas por unidad de volumen, n/V, como de su velocidad, que es u_{rms}, ya que estamos hablando solo de moléculas que viajan a esta velocidad. Si hay más moléculas en un recipiente, habrá colisiones con más frecuencia con las paredes de este. Cuando la velocidad molecular aumenta, o el volumen del recipiente disminuye, el tiempo requerido para que las moléculas recorran la distancia de una pared a otra se reduce, y las moléculas chocan con más frecuencia con las paredes. Así, tenemos

$$P \propto mu_{\text{rms}} \times \frac{n}{V} \times u_{\text{rms}} \propto \frac{nm(u_{\text{rms}})^2}{V} \qquad [10.19]$$

Como la energía cinética promedio, $\frac{1}{2}\,m(u_{\text{rms}})^2$, es proporcional a la temperatura, tenemos $m(u_{\text{rms}})^2 \propto T$. Si realizamos esta sustitución en la ecuación 10.19, tenemos

$$P \propto \frac{nm(u_{\text{rms}})^2}{V} \propto \frac{nT}{V} \qquad [10.20]$$

Si colocamos una constante de proporcionalidad, llamada R, la constante de los gases, podemos ver que obtenemos la ecuación de gas ideal:

$$P = \frac{nRT}{V} \qquad [10.21]$$

El matemático suizo Daniel Bernoulli (1700-1782) concibió un modelo para los gases, que era, para todo objetivo práctico, el mismo que el modelo descrito por la teoría cinética molecular de los gases. A partir de este modelo, Bernoulli dedujo la ley de Boyle y la ecuación del gas ideal. Él fue uno de los primeros científicos en desarrollar un modelo matemático a partir de un conjunto de suposiciones o enunciados hipotéticos. Sin embargo, el trabajo de Bernoulli sobre este tema fue completamente ignorado, y fue redescubierto cien años después por Clausius y otros científicos. El trabajo de Bernoulli fue ignorado porque entraba en conflicto con las creencias populares y con el modelo incorrecto de los gases desarrollado por Isaac Newton. Tuvieron que caer aquellos ídolos del pasado para dejar el camino libre a la teoría cinética molecular. Como ilustra esta historia, la ciencia no es un camino sencillo que conduce directamente a la "verdad". El camino lo construyen los humanos, de manera que es sinuoso.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 10.77, 10.78, 10.79 y 10.80

Solución ***a***) Debido a que la energía cinética promedio de las moléculas de O_2 se determina solo por la temperatura, esta energía cinética promedio permanece sin cambio por la compresión. ***b***) Si la energía cinética promedio de las moléculas no cambia, su velocidad promedio permanece constante. ***c***) El número total de colisiones con las paredes del recipiente por unidad de tiempo debe aumentar, debido a que las moléculas se mueven en un volumen más pequeño, pero con la misma velocidad promedio que antes. En estas condiciones deben encontrarse con una pared con mayor frecuencia. ***d***) El número de colisiones con una unidad de área de pared por unidad de tiempo aumenta, ya que el número total de colisiones con las paredes por unidad de tiempo aumenta, y el área de las paredes disminuye.

Comprobación En un ejercicio conceptual de este tipo, no hay una respuesta numérica por comprobar. Todo lo que podemos comprobar en tales casos es nuestro razonamiento al tiempo que resolvemos el problema.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cómo cambia la velocidad rms de las moléculas de N_2 en una muestra de gas cuando ***a***) aumenta la temperatura, ***b***) aumenta el volumen, ***c***) se mezcla con una muestra de Ar a la misma temperatura?

Respuestas: ***a***) aumenta, ***b***) sin efecto, ***c***) sin efecto

10.8 EFUSIÓN Y DIFUSIÓN MOLECULAR

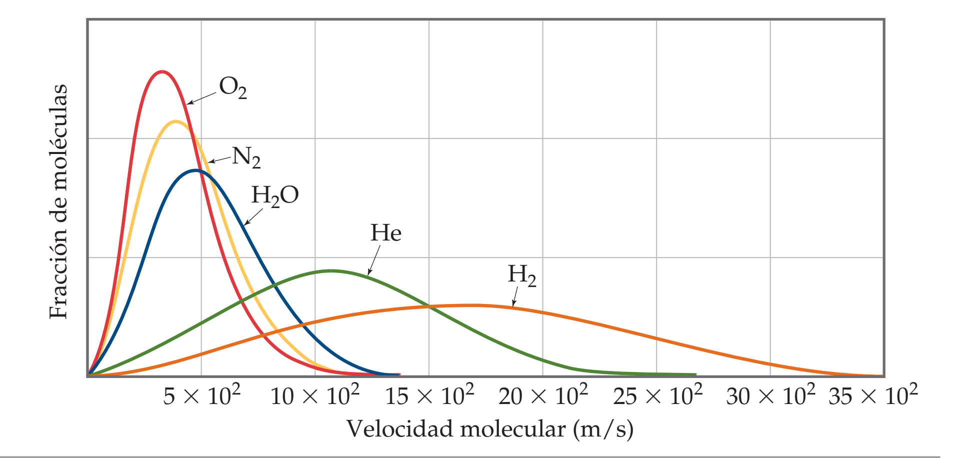
De acuerdo con la teoría cinética molecular, la energía cinética promedio de *cualquier* grupo de moléculas de gas, $\frac{1}{2}\,m(u_{\text{rms}})^2$, tiene un valor específico a una temperatura dada. Entonces, para dos gases a la misma temperatura, un gas compuesto por partículas ligeras, como el He, tendrá la misma energía cinética promedio que uno compuesto por partículas mucho más pesadas, como el Xe. La masa de las partículas en la muestra de He es más pequeña que la de Xe. Como consecuencia, las partículas del He deben tener una velocidad rms mayor que las partículas del Xe. La ecuación que expresa este hecho de forma cuantitativa es

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}} \qquad [10.22]$$

donde $\mathcal{M}$ es la masa molar de las partículas; esta ecuación se puede deducir de la teoría cinética molecular. Debido a que $\mathcal{M}$ está en el denominador, cuanto menos masa tengan las partículas del gas, mayor será su velocidad rms.

IMAGINE

¿Cómo varía la raíz de la velocidad cuadrática media con la masa molar?



▶ **FIGURA 10.18 El efecto de la masa molar sobre la velocidad molecular a 25 °C.**

La ▲ **FIGURA 10.18** muestra la distribución de las velocidades moleculares de varios gases a 25 °C. Observe cómo se desplazan las distribuciones hacia las velocidades más elevadas de los gases con masas molares menores.

EJERCICIO RESUELTO 10.14 Cálculo de la raíz de la velocidad cuadrática media

Calcule la velocidad rms de una molécula de gas N_2 a 25 °C.

SOLUCIÓN

Análisis Nos proporcionan la identidad del gas y la temperatura, las dos cantidades necesarias para calcular la velocidad rms.

Estrategia Calcularemos la velocidad rms mediante la ecuación 10.22.

Solución Debemos convertir cada cantidad en unidades del SI. También utilizaremos R en unidades de J/mol-K (tabla 10.2) para hacer que las unidades se eliminen correctamente.

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\mathcal{M} = 28.0 \text{ g/mol} = 28.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol-K} = 8.314 \text{ kg-m}^2/\text{s}^2\text{-mol-K} \qquad (\text{Ya que, } 1 \text{ J} = 1 \text{ kg-m}^2/\text{s}^2)$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ kg-m}^2/\text{s}^2\text{-mol-K})(298 \text{ K})}{28.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}} = 5.15 \times 10^2 \text{ m/s}$$

Comentario Esto corresponde a una velocidad de 1150 mi/h. Como la masa molecular promedio de las moléculas de aire es ligeramente mayor que la del N_2, la velocidad rms de las moléculas de aire es un poco menor que la del N_2.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la velocidad rms de un átomo de He a 25 °C?

Respuesta: 1.36×10^3 m/s

La velocidad más probable de una molécula de gas también se puede deducir:

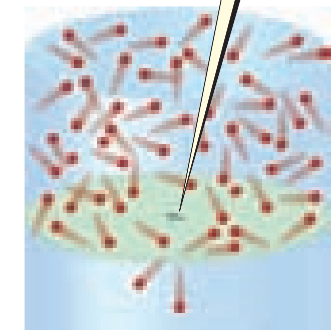
$$u_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{\mathcal{M}}} \qquad [10.23]$$

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la relación proporcional de u_{rms} a u_{mp} para cierto gas a una temperatura dada?

La dependencia de la velocidad molecular con respecto a la masa tiene dos consecuencias interesantes. La primera es la **efusión**, que es el escape de moléculas de un gas a través de un agujero diminuto (◀ **FIGURA 10.19**). La segunda es la **difusión**, que es la dispersión de una sustancia dentro de un espacio o dentro de una segunda sustancia. Por ejemplo, las moléculas de un perfume se difunden dentro de una habitación.

Las moléculas de gas se esparcen a través de un agujero diminuto solo cuando aciertan en este



▲ **FIGURA 10.19 Efusión.**

Ley de efusión de Graham

En 1846, Thomas Graham (1805-1869) descubrió que la velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar. Suponga que tenemos dos gases a la misma temperatura y presión en recipientes con agujeros diminutos idénticos. Si las velocidades de efusión de los dos gases son r_1 y r_2, y sus respectivas masas molares son $\mathcal{M}_1$ y $\mathcal{M}_2$, la **ley de Graham** establece que:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \qquad [10.24]$$

una relación que indica que el gas más ligero tiene la velocidad de efusión más alta.

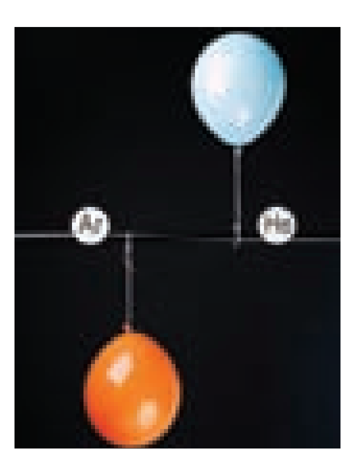
La única forma que tiene una molécula para escapar de su recipiente es que le "acierte" al agujero en la pared divisoria de la figura 10.19. Cuanto más rápido se muevan las moléculas, mayor será la probabilidad de que una molécula acierte en el agujero y escape por efusión. Esto implica que la velocidad de efusión es directamente proporcional a la rapidez rms de las moléculas. Como R y T son constantes, tenemos, a partir de la ecuación 10.22,

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{u_{\text{rms}1}}{u_{\text{rms}2}} = \sqrt{\frac{3RT/\mathcal{M}_1}{3RT/\mathcal{M}_2}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \qquad [10.25]$$

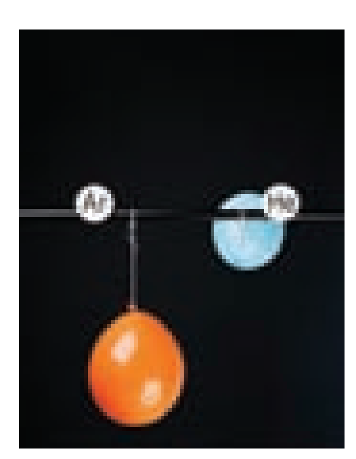
Como se esperaba de la ley de Graham, el helio escapa de los recipientes a través de agujeros diminutos más rápidamente que otros gases de mayor peso molecular (▼ **FIGURA 10.20**).

IMAGINE

Puesto que la presión y la temperatura son constantes en esta figura, pero el volumen cambia, ¿qué otra cantidad en la ecuación del gas ideal debe cambiar también?



Ambos gases se esparcen a través de los poros en el globo, pero el gas helio que es más ligero se esparce más rápidamente que el gas argón que tiene una mayor masa molar



◀ **FIGURA 10.20 Ilustración de la ley de efusión de Graham.**

EJERCICIO RESUELTO 10.15 Aplicación de la ley de Graham

Un gas desconocido, compuesto por moléculas diatómicas homonucleares, se expande con una velocidad que es solo 0.355 veces la del O_2 a la misma temperatura. Calcule la masa molar del gas desconocido e identifíquelo.

SOLUCIÓN

Análisis Nos proporcionan la velocidad de efusión de un gas desconocido relativa a la del O_2, y se nos pide calcular la masa molar y descubrir la identidad del gas. Por lo tanto, debemos relacionar las velocidades relativas de efusión con las masas molares relativas.

Estrategia Utilizamos la ecuación 10.24 para determinar la masa molar del gas desconocido. Si hacemos que r_x y $\mathcal{M}_x$ representen la velocidad de efusión y la masa molar del gas desconocido, respectivamente, la ecuación 10.24 puede escribirse de la siguiente forma:

$$\frac{r_x}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_{O_2}}{\mathcal{M}_x}}$$

Solución A partir de la información dada,

$$r_x = 0.355 \times r_{O_2}$$

Así,

$$\frac{r_x}{r_{O_2}} = 0.355 = \sqrt{\frac{32.0\ g/mol}{\mathcal{M}_x}}$$

$$\frac{32.0\ g/mol}{\mathcal{M}_x} = (0.355)^2 = 0.126$$

$$\mathcal{M}_x = \frac{32.0\ g/mol}{0.126} = 254\ g/mol$$

Como se nos indicó que el gas desconocido está compuesto por moléculas diatómicas homonucleares, debe tratarse de un elemento. La masa molar debe representar el doble de la masa atómica de los átomos del gas desconocido. Concluimos que el gas desconocido es I_2.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la relación de las velocidades de efusión de los gases N_2 y O_2.

Respuesta: $r_{N_2}/r_{O_2} = 1.07$

Difusión y trayectoria libre media

Aunque la difusión, al igual que la efusión, es más rápida en el caso de las moléculas con menos masa que en el de las moléculas más pesadas, las colisiones moleculares pueden hacer que la difusión sea más complicada que a la efusión.

La ley de Graham, ecuación 10.24, aproxima la relación de las velocidades de difusión de dos gases en condiciones experimentales idénticas. Por el eje horizontal de la figura 10.18 podemos ver que las velocidades de las moléculas son muy elevadas. Por ejemplo, la velocidad rms de las moléculas del gas N_2 a temperatura ambiente es de 515 m/s. A pesar de esta elevada velocidad, si alguien destapa un frasco de perfume en un extremo de una habitación, pasará algún tiempo, tal vez algunos minutos, antes de que la esencia sea detectada en el otro extremo de la habitación. Esto nos indica que la difusión de los gases a través de un espacio de volumen es mucho más lenta que las velocidades moleculares.* Esta diferencia se debe a las colisiones moleculares, que ocurren con bastante frecuencia en gases a presión atmosférica, aproximadamente 10^{10} veces por segundo por cada molécula. Las colisiones ocurren porque las moléculas de los gases reales tienen volúmenes finitos.

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Separaciones de gases

El hecho de que las moléculas más ligeras se muevan a velocidades promedio más elevadas que las moléculas más pesadas tiene muchas aplicaciones interesantes. Por ejemplo, el esfuerzo por desarrollar la bomba atómica durante la Segunda Guerra Mundial requirió que los científicos separaran al isótopo del uranio relativamente poco abundante ^{235}U (0.7%) del mucho más abundante ^{238}U (99.3%). Esta separación se logró convirtiendo el uranio en un compuesto volátil, UF_6, al que después se pasó a través de barreras porosas. (Debido a los diámetros de los poros, este proceso no es una efusión simple. No obstante, la dependencia de la masa molar es casi la misma que en la efusión). La pequeña diferencia en la masa molar entre $^{235}UF_6$ y $^{238}UF_6$ ocasionó que las moléculas se movieran a velocidades ligeramente distintas:

$$\frac{r_{235}}{r_{238}} = \sqrt{\frac{352.04}{349.03}} = 1.0043$$

Entonces, el gas que en un principio aparecía en el lado opuesto de la barrera tenía un enriquecimiento muy pequeño en el ^{235}U. El proceso de efusión se repitió miles de veces, dando lugar a una separación casi completa de los dos isótopos.

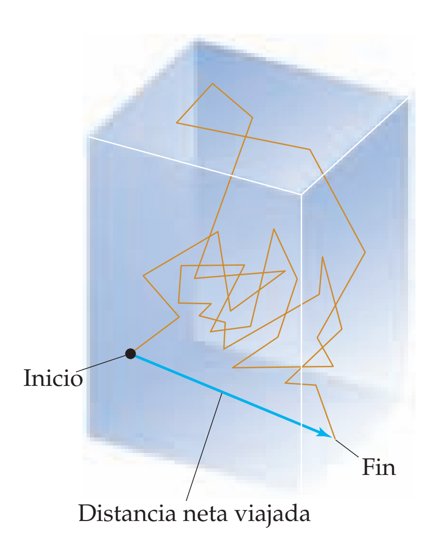
La separación por efusión de los isótopos del uranio se ha reemplazado en gran medida por una técnica que utiliza centrífugas. En este procedimiento, rotores cilíndricos que contienen vapor de UF_6 giran a alta velocidad dentro de un recipiente evacuado. Las moléculas de $^{238}UF_6$ se mueven más cerca de las paredes giratorias, mientras que las moléculas de $^{235}UF_6$ permanecen en el centro de los cilindros. Una corriente de gas mueve al $^{235}UF_6$ desde el centro de una centrífuga hacia la otra. Las plantas que utilizan centrífugas consumen menos energía y pueden construirse de forma más compacta y modular. Estas plantas aparecen con frecuencia en las noticias cuando países como Irán y Corea del Norte enriquecen uranio en el isótopo ^{235}U para utilizarlo como energía y armamento nuclear.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 10.89 y 10.90

*La velocidad a la que la esencia del perfume se mueve a través de la habitación también depende de qué tan mezclado se encuentre el aire, de acuerdo con los gradientes de temperatura y con el movimiento de las personas. No obstante, incluso con la ayuda de estos factores, se necesita todavía mucho tiempo para que las moléculas recorran la habitación, más de lo que uno esperaría de su velocidad rms.

Como consecuencia de las colisiones moleculares, la dirección del movimiento de una molécula de gas cambia constantemente. Por lo tanto, la difusión de una molécula de un punto a otro consiste en muchos segmentos cortos en línea recta, debido a que las colisiones la mueven hacia direcciones aleatorias (▶ **FIGURA 10.21**).

La distancia promedio recorrida por una molécula entre colisiones se conoce como la **trayectoria libre media** de la molécula, la que varía con la presión, como se ilustra en la siguiente analogía. Imagine que camina por un centro comercial. Cuando el centro comercial está muy lleno (presión alta), la distancia promedio que puede caminar antes de encontrarse con alguien es corta (trayectoria libre media corta). Cuando el centro comercial está vacío (presión baja), puede caminar una distancia larga (trayectoria libre media larga), antes de encontrarse con alguien. La trayectoria libre media para las moléculas de aire en el nivel del mar es de alrededor de 60 nm. Aproximadamente a 100 km de altitud, donde la densidad del aire es mucho menor, la trayectoria libre media es de alrededor de 10 cm, cerca de 1 millón de veces más larga que en la superficie terrestre.



▲ **FIGURA 10.21 Difusión de una molécula de gas.** Por cuestiones de claridad, no se muestran otras moléculas de gas en el recipiente.



PIÉNSELO UN POCO

¿Los siguientes cambios aumentarán, disminuirán o no tendrán efecto sobre la trayectoria libre media de las moléculas de gas de una muestra?

a) Aumento de la presión.
b) Disminución de la temperatura.

10.9 GASES REALES: DESVIACIONES DEL COMPORTAMIENTO IDEAL

El grado en el que un gas real se desvía del comportamiento ideal puede visualizarse si reacomodamos la ecuación del gas ideal para obtener n:

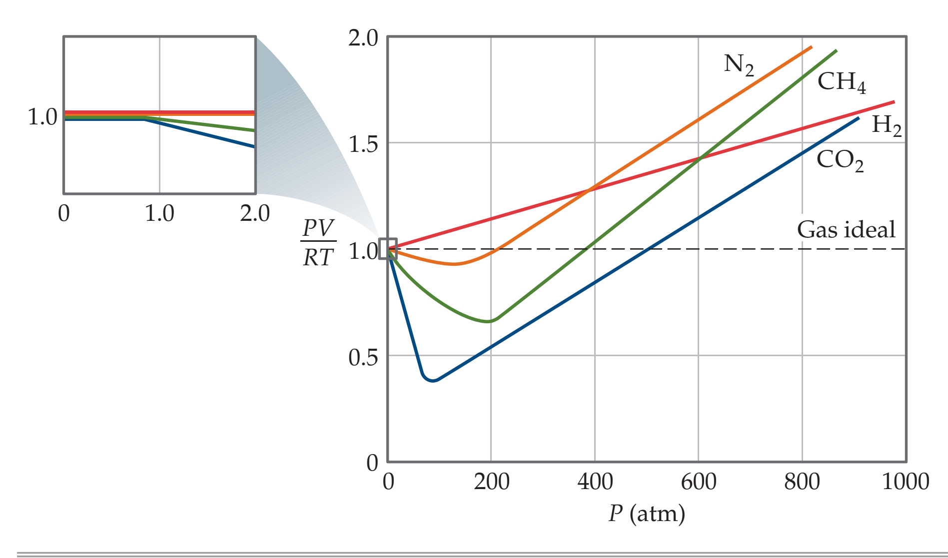
$$\frac{PV}{RT} = n \qquad [10.26]$$

Esta forma de la ecuación nos dice que para un mol de gas ideal, la cantidad PV/RT es igual a 1 a todas las presiones. En la ▼ **FIGURA 10.22**, PV/RT se grafica como una función de P para 1 mol de varios gases reales. A presiones elevadas (generalmente arriba de 10 atm), la desviación del comportamiento ideal ($PV/RT = 1$) es grande y es distinta para cada gas. *En otras palabras, los gases reales no tienen un comportamiento ideal cuando la presión es elevada.* Sin embargo, a presiones bajas (por lo regular menores que 10 atm), la desviación del comportamiento ideal es pequeña y podemos utilizar la ecuación del gas ideal sin generar graves errores.



IMAGINE

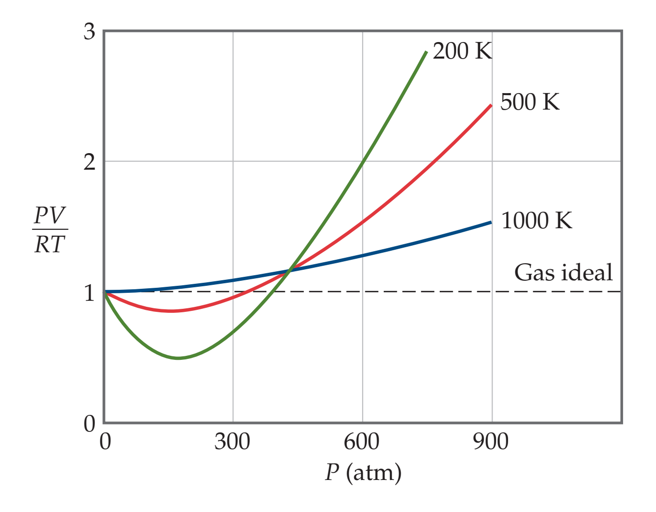
¿La masa molar se correlaciona con el comportamiento de gas no ideal por debajo de las 200 atm?



◀ **FIGURA 10.22 Efecto de la presión sobre el comportamiento de varios gases.** Datos para 1 mol de gas en todos los casos. Los datos para el N_2, CH_4 y H_2 están a 300 K; los datos para el CO_2 están a 313 K porque a alta presión el CO_2 se licua a 300 K.

IMAGINE

Verdadero o falso: El nitrógeno se comporta más como un gas ideal conforme aumenta la temperatura.



▶ **FIGURA 10.23 El efecto de la temperatura y la presión en el comportamiento del gas nitrógeno.**

La desviación del comportamiento ideal también depende de la temperatura. Conforme aumenta la temperatura, el comportamiento de un gas real se aproxima mucho al del gas ideal (▲ **FIGURA 10.23**). En general, *la desviación del comportamiento ideal aumenta cuando la temperatura disminuye*, y se vuelve significativa cerca de la temperatura en la que el gas se licua.



PIÉNSELO UN POCO

En las siguientes condiciones, ¿esperaría que el gas helio se desvíe más del comportamiento ideal?

a) A 100 K y 1 atm,
b) A 100 K y 5 atm, o
c) A 300 K y 2 atm.

Las suposiciones básicas de la teoría cinética molecular de los gases nos ayudan a comprender por qué los gases reales se desvían del comportamiento ideal. Se supone que las moléculas de un gas ideal no ocupan espacio y que no hay atracciones entre ellas. *Sin embargo, las moléculas reales tienen volúmenes finitos y se atraen entre sí*. Como se muestra en la ◀ **FIGURA 10.24**, el espacio libre desocupado en el que las moléculas pueden moverse es un poco menor que el volumen del recipiente. A presiones relativamente bajas, el volumen de las moléculas del gas es insignificante comparado con el volumen del recipiente. Así, el volumen libre disponible para las moléculas es, en esencia, el volumen del recipiente. A presiones altas, el volumen combinado de las moléculas del gas *no* es insignificante con respecto al volumen del recipiente. Ahora el volumen no ocupado disponible para las moléculas es menor que el volumen del recipiente. Por lo tanto, a altas presiones, los volúmenes de gas tienden a ser ligeramente mayores que los predichos por la ecuación del gas ideal.

Otra razón para el comportamiento no ideal a presiones altas es que las fuerzas atractivas entre las moléculas entran en acción a distancias intermoleculares cortas, como cuando las moléculas se aglomeran a altas presiones. Debido a estas fuerzas de atracción, el impacto de una molécula dada con la pared del recipiente se ve disminuido. Si pudiéramos detener la acción de un gas, como se ilustra en la ▶ **FIGURA 10.25**, veríamos que la molécula que está a punto de hacer contacto con la pared experimenta las fuerzas de atracción de las moléculas cercanas. Estas atracciones disminuyen la fuerza con la cual la molécula golpea la pared. Como resultado, la presión es menor que la de un gas ideal. Este efecto sirve para disminuir la relación PV/RT por debajo de su valor ideal, como se observa en las presiones bajas en las figuras 10.22 y 10.23. Sin embargo, cuando la presión es lo suficientemente alta, los efectos del volumen dominan y la relación PV/RT aumenta por encima del valor ideal.

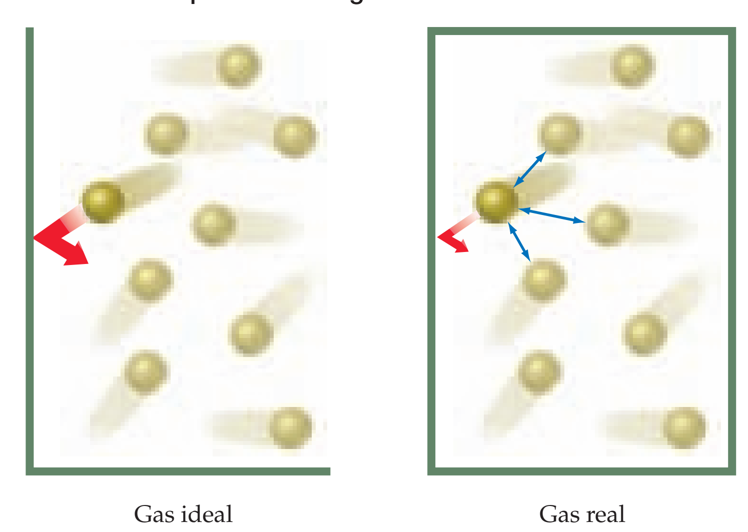




▲ **FIGURA 10.24 Los gases se comportan más idealmente a presión baja que a presión alta.** El volumen combinado de las moléculas puede despreciarse a presión baja pero no a presión alta.

IMAGINE

¿Cómo espera que la presión de un gas cambie si de repente las fuerzas intermoleculares son repulsivas en lugar de atractivas?



▲ **FIGURA 10.25** **En cualquier gas real, las fuerzas intermoleculares atractivas reducen la presión a valores por debajo de los de un gas ideal.**

La temperatura determina qué tan efectivas son las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas que causan las desviaciones del comportamiento ideal a presiones más bajas. La figura 10.23 muestra que, a presiones por debajo de aproximadamente 400 atm, el enfriamiento aumenta al grado de que un gas se desvía del comportamiento ideal. Conforme el gas se enfría, la energía cinética media de las moléculas disminuye. Esta disminución en la energía cinética significa que las moléculas no tienen la energía necesaria para superar la atracción intermolecular, y las moléculas muy probablemente se adhieren entre sí al rebotar unas con otras.

Conforme la temperatura de un gas aumenta, por ejemplo, de 200 K a 1000 K en la figura 10.23, la desviación negativa de PV/RT del valor ideal de 1 desaparece. Como ya se indicó, las desviaciones observadas a altas temperaturas se deducen principalmente del efecto de los volúmenes finitos de las moléculas.


PIÉNSELO UN POCO

Mencione dos razones por las que los gases se desvían del comportamiento ideal.

La ecuación de Van der Waals

Los ingenieros y científicos que trabajan con gases a presiones elevadas rara vez pueden utilizar la ecuación del gas ideal debido a que las desviaciones del comportamiento ideal son demasiado grandes. Una ecuación útil desarrollada para predecir el comportamiento de los gases reales fue propuesta por el científico holandés Johannes van der Waals (1837-1923).

Van der Waals se percató de que la ecuación del gas ideal podría corregirse para explicar los efectos de las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas y de los volúmenes moleculares. Presentó dos constantes para hacer estas correcciones: la constante *a* es una medida de qué tan fuerte se atraen las moléculas de gas entre sí, y la constante *b* que es una medida del volumen pequeño pero finito ocupado por las moléculas de gas. Su descripción del comportamiento de un gas se conoce como la **ecuación de Van der Waals**:

$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad [10.27]$$

El término n^2a/V^2 explica las fuerzas de atracción. La ecuación de Van der Waals ajusta la presión, P, añadiendo n^2a/V^2 debido a que las fuerzas de atracción entre las moléculas tienden a reducir la presión (figura 10.25). El término agregado tiene la forma n^2a/V^2, ya que las fuerzas de atracción entre pares de moléculas aumentan de acuerdo con el cuadrado del número de moléculas por unidad de volumen, $(n/V)^2$.

TABLA 10.3 • Constantes de Van der Waals para moléculas de gas

Sustancia	$a(L^2\text{-atm}/mol^2)$	b (L/mol)
He	0.0341	0.02370
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0510
H_2	0.244	0.0266
N_2	1.39	0.0391
O_2	1.36	0.0318
Cl_2	6.49	0.0562
H_2O	5.46	0.0305
CH_4	2.25	0.0428
CO_2	3.59	0.0427
CCl_4	20.4	0.1383

El término nb reduce el volumen pequeño pero finito ocupado por las moléculas de gas (figura 10.24). A la ecuación de Van der Waals se le resta nb para dar el volumen que estaría realmente disponible para las moléculas en el caso ideal. Las constantes a y b, llamadas *constantes de Van der Waals*, se determinan experimentalmente, y son cantidades positivas que difieren de un gas a otro. Observe en la ▲ **TABLA 10.3** que a y b generalmente aumentan conforme aumenta la masa molecular. Las moléculas más grandes y masivas tienen mayores volúmenes y tienden a tener mayores fuerzas intermoleculares de atracción.

EJERCICIO RESUELTO 10.16 Uso de la ecuación de Van der Waals

Si 1.000 mol de un gas ideal se confinara en 22.41 L a 0.0 °C, ejercería una presión de 1.000 atm. Utilice la ecuación de Van der Waals y las constantes de la tabla 10.3 para estimar la presión ejercida por 1.000 mol de $Cl_2(g)$ en 22.41 L a 0.0 °C.

SOLUCIÓN

Análisis La cantidad que debemos despejar es la presión. Como utilizaremos la ecuación de Van der Waals, debemos identificar los valores adecuados de las constantes que aparecen en ella.

Estrategia Al despejar P de la ecuación 10.27, tenemos

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

Solución Si sustituimos $n = 1.000$ mol, $R = 0.08206$ L-atm/mol-K, $T = 273.2$ K, $V = 22.41$ L, $a = 6.49$ L^2-atm/mol^2 y $b = 0.0562$ L/mol, tenemos:

$$P = \frac{(1.000 \text{ mol})(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(273.2 \text{ K})}{22.41 \text{ L} - (1.000 \text{ mol})(0.0562 \text{ L/mol})} - \frac{(1.000 \text{ mol})^2(6.49 \text{ L}^2\text{-atm/mol}^2)}{(22.14 \text{ L})^2}$$

$$= 1.003 \text{ atm} - 0.013 \text{ atm} = 0.990 \text{ atm}$$

Comprobación Esperamos una presión no tan alejada de 1.000 atm, la cual sería el valor para un gas ideal, por lo que nuestra respuesta parece bastante razonable.

Comentario Observe que el primer término, 1.003 atm, es la presión corregida para el volumen molecular. Este valor es mayor que el valor ideal, 1.000 atm, ya que el volumen en el que las moléculas están libres para moverse es más pequeño que el volumen del recipiente, 22.41 L. Entonces, las moléculas deben chocar con más frecuencia con las paredes del recipiente. El término 0.013 atm corrige las fuerzas intermoleculares. Las atracciones intermoleculares entre las moléculas reducen la presión a 0.990 atm. Por lo tanto, podemos concluir que las atracciones intermoleculares son la causa principal de la pequeña desviación del $Cl_2(g)$ del comportamiento ideal en las condiciones experimentales establecidas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere una muestra de 1.000 mol de $CO_2(g)$ confinada en un volumen de 3.000 L a 0.000 °C. Calcule la presión del gas utilizando ***a***) la ecuación del gas ideal, y ***b***) la ecuación de Van der Waals.

Respuestas: ***a***) 7.47 atm, ***b***) 7.18 atm

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO **Conjunción de conceptos**

El cianógeno, un gas altamente tóxico, está compuesto por 46.2% de C y 53.8% de N en masa. A 25 °C y 751 torr, 1.05 g de cianógeno ocupan 0.500 L. ***a***) ¿Cuál es la fórmula molecular del cianógeno? Prediga ***b***) su estructura molecular y ***c***) su polaridad.

SOLUCIÓN

Análisis Primero debemos determinar la fórmula molecular de un gas a partir de un análisis elemental y de los datos de sus propiedades. Así, tenemos que predecir la estructura de la molécula y de ahí su polaridad.

***a*) Estrategia** Podemos utilizar la composición porcentual del compuesto para calcular su fórmula empírica. (Sección 3.5) Después podemos determinar la fórmula molecular mediante la comparación de la masa de la fórmula empírica con la masa molar. (Sección 3.5)

Solución Para determinar la fórmula empírica, suponemos que tenemos 100 g de muestra y calculamos el número de moles de cada elemento en la muestra:

$$\text{Moles de C} = (46.2 \text{ g C})\left(\frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}}\right) = 3.85 \text{ mol C}$$

$$\text{Moles de N} = (53.8 \text{ g N})\left(\frac{1 \text{ mol N}}{14.01 \text{ g N}}\right) = 3.84 \text{ mol N}$$

Como la relación de moles de los dos elementos es esencialmente 1:1, la fórmula empírica es CN. Para determinar la masa molar del compuesto, utilizamos la ecuación 10.11.

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} = \frac{(1.05 \text{ g}/0.500 \text{ L})(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(298 \text{ K})}{(751/760)\text{atm}} = 52.0 \text{ g/mol}$$

La masa molar asociada con la fórmula empírica CN es 12.0 + 14.0 = 26.0 g/mol. Al dividir la masa molar del compuesto entre la de su fórmula empírica obtenemos (52.0 g/mol)/(26.0 g/mol) = 2.00. Por lo tanto, la molécula tiene el doble de átomos de cada elemento que la fórmula empírica, lo que da la fórmula molecular C_2N_2.

***b*) Estrategia** Para determinar la estructura molecular, primero debemos determinar su estructura de Lewis. (Sección 8.5) Después podemos utilizar el modelo RPECV para predecir la estructura. (Sección 9.2)

Solución La molécula tiene 2(4) + 2(5) = 18 electrones de capa de valencia. Mediante el método de prueba y error, buscamos una estructura de Lewis con 18 electrones de valencia en la que cada átomo tenga un octeto, y en la que las cargas formales sean lo más bajas posible. La siguiente estructura cumple estos criterios:

$$:\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}:$$

(Esta estructura tiene una carga formal igual a cero en cada átomo).

La estructura de Lewis muestra que cada átomo tiene dos dominios de electrones. (Cada nitrógeno tiene un par de electrones de no enlace y un enlace triple, mientras que cada carbono tiene un enlace triple y un enlace sencillo). Entonces, la geometría de dominios de electrones alrededor de cada átomo es lineal, lo que ocasiona que la molécula general sea lineal.

***c*) Estrategia** Para determinar la polaridad de la molécula, debemos analizar la polaridad de los enlaces individuales y la geometría general de la molécula.

Solución Debido a que la molécula es lineal, esperamos que los dos dipolos creados por la polaridad del enlace carbono-nitrógeno se eliminen entre sí y que dejen a la molécula sin momento dipolar.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

SECCIÓN 10.1 Las sustancias que son gases a temperatura ambiente tienden a ser sustancias moleculares con masas moleculares bajas. El aire, una mezcla compuesta principalmente por N_2 y O_2, es el gas más común que se puede encontrar. Algunos líquidos y sólidos también existen en el estado gaseoso, a los que se conoce como **vapores**. Los gases son compresibles; se mezclan en todas las proporciones debido a que sus moléculas componentes están muy separadas entre sí.

SECCIÓN 10.2 Para describir el estado (o condición) de un gas, debemos especificar cuatro variables: presión (P), volumen (V), temperatura (T) y cantidad de sustancia (n). Por lo general, el volumen se mide en litros, la temperatura en kelvins y la cantidad de gas en moles. La **presión** es la fuerza por unidad de área. Se expresa en unidades del SI como **pascales**, Pa (1 Pa = 1 N/m^2). Una unidad relacionada, el **bar**, es igual a 10^5 Pa. En química, la **presión atmosférica estándar** se utiliza para definir la **atmósfera** (atm) y el **torr** (también llamado milímetro de mercurio). Una atmósfera de presión es igual a 101.325 kPa, o 760 torr. Con frecuencia se utiliza un barómetro para medir la presión atmosférica. Para medir la presión de los gases confinados se utiliza un manómetro.

SECCIONES 10.3 Y 10.4 Los estudios han revelado varias leyes sencillas de los gases: para una cantidad constante de gas a temperatura constante, el volumen de gas es inversamente proporcional a la presión (**ley de**

Boyle). Para una cantidad fija de gas a presión constante, el volumen es directamente proporcional a su temperatura absoluta (**ley de Charles**). Volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen el mismo número de moléculas (**hipótesis de Avogadro**). Para un gas a temperatura y presión constantes, el volumen del gas es directamente proporcional al número de moles del gas (**ley de Avogadro**). Cada una de estas leyes de los gases es un caso especial de la ecuación del gas ideal.

La **ecuación del gas ideal**, $PV = nRT$, es la ecuación de estado para un **gas ideal**. El término R en esta ecuación es la **constante de los gases**. Podemos utilizar la ecuación del gas ideal para calcular cómo cambia una variable cuando se modifica una o más de las otras variables. La mayoría de los gases a presiones menores a 10 atm y a temperaturas cercanas y mayores a los 273 K cumplen la ecuación del gas ideal razonablemente bien. A las condiciones de 273 K (0 °C) y 1 atm se les conoce como **temperatura y presión estándar** (**TPE**). En todas las aplicaciones de la ecuación del gas ideal debemos recordar convertir las temperaturas a la escala de temperatura absoluta (la escala Kelvin).

SECCIONES 10.5 Y 10.6 Mediante el uso de la ecuación del gas ideal podemos relacionar la densidad de un gas y su masa molar: $\mathcal{M} = dRT/P$. También podemos utilizar la ecuación del gas ideal para resolver problemas que implican gases como reactivos o productos en reacciones químicas.

En las mezclas de gases, la presión total es la suma de las **presiones parciales** que cada gas ejercería si estuviera presente solo en las mismas condiciones (**ley de Dalton de las presiones parciales**). La presión parcial de un componente de la mezcla es igual a su fracción molar por la presión total: $P_1 = X_1P_t$. La **fracción molar** es la relación de los moles de un componente de una mezcla entre el total de moles de todos los componentes. En el cálculo de la cantidad de un gas recolectado sobre agua, se debe hacer una corrección para la presión parcial del vapor de agua en la mezcla gaseosa.

SECCIÓN 10.7 La **teoría cinética molecular de los gases** explica las propiedades de un gas ideal en términos de un conjunto de enunciados acerca de la naturaleza de los gases. De manera breve, estos enunciados son los siguientes: las moléculas se encuentran en movimiento caótico continuo. El volumen de las moléculas del gas es insignificante comparado con el volumen de su recipiente. Las moléculas de gas no tienen fuerza de atracción ni de repulsión entre sí. La energía cinética promedio de las moléculas del gas es proporcional a la temperatura absoluta y no cambia si la temperatura permanece constante.

Las moléculas individuales de un gas no tienen la misma energía cinética en un instante determinado. Sus velocidades se distribuyen dentro de un amplio intervalo; la distribución varía con la masa molar del gas y con su temperatura. La **raíz de la velocidad cuadrática media (rms),** u_{rms}, varía en proporción con la raíz cuadrada de la temperatura absoluta e inversamente con la raíz cuadrada de la masa molar: $u_{rms} = \sqrt{3RT/\mathcal{M}}$. La velocidad más probable de una molécula de un gas está dada por $u_{mp} = \sqrt{2RT/\mathcal{M}}$.

SECCIÓN 10.8 Se deduce de la teoría cinética molecular que la velocidad a la cual un gas experimenta **efusión** (escapa a través de un agujero diminuto) es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar (**ley de Graham**). La **difusión** de un gas a través del espacio ocupado por un segundo gas es otro fenómeno relacionado con las velocidades a las cuales se mueven las moléculas. Debido a que las moléculas colisionan entre sí con frecuencia, la **trayectoria libre media**, la distancia media recorrida entre las colisiones, es corta. Las colisiones entre las moléculas limita la velocidad con la que las moléculas de un gas pueden difundirse.

SECCIÓN 10.9 Las desviaciones del comportamiento ideal aumentan en magnitud a medida que la presión aumenta y la temperatura disminuye. El grado de no idealidad de un gas real se puede ver al examinar la ecuación $PV = RT$ para un mol del gas como una función de la presión; para un gas ideal, esta cantidad es exactamente 1 en todas las presiones. Los gases reales se desvían del comportamiento ideal debido a que las moléculas poseen un volumen finito y porque experimentan fuerzas de atracción entre sí. La **ecuación de Van der Waals** es una ecuación de estado para los gases que modifica la ecuación del gas ideal para explicar el volumen intermolecular intrínseco y las fuerzas intermoleculares.

HABILIDADES CLAVE

- Convertir entre unidades de presión con énfasis en torr y atmósferas. (Sección 10.2)
- Calcular P, V, n o T mediante el uso de la ecuación del gas ideal. (Sección 10.4)
- Comprender cómo se relacionan las leyes de los gases con la ecuación del gas ideal y aplicar las leyes de los gases en los cálculos. (Secciones 10.3 y 10.4)
- Calcular la densidad o la masa molecular de un gas. (Sección 10.5)
- Calcular el volumen de gas utilizado o formado en una reacción química. (Sección 10.5)
- Calcular la presión total de una mezcla de gases dadas sus presiones parciales o la información disponible para calcular las presiones parciales. (Sección 10.6)
- Describir la teoría cinética molecular y la manera en que explica la presión y la temperatura de un gas, las leyes de los gases, así como las velocidades de efusión y difusión. (Secciones 10.7 y 10.8)
- Explicar por qué las atracciones intermoleculares y los volúmenes moleculares ocasionan que los gases reales se desvíen de su comportamiento ideal a presión elevada o a temperatura baja. (Sección 10.9)

ECUACIONES CLAVE

- $PV = nRT$ [10.5] Ecuación del gas ideal
- $\dfrac{P_1V_1}{T_1} = \dfrac{P_2V_2}{T_2}$ [10.8] La ley de los gases combinada, muestra cómo P, V y T están relacionados para una constante n
- $d = \dfrac{P\mathcal{M}}{RT}$ [10.10] Cálculo de la densidad o masa molar de un gas
- $P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots$ [10.12] Relación de la presión total de una mezcla de gases con las presiones parciales de sus componentes (ley de Dalton de las presiones parciales)

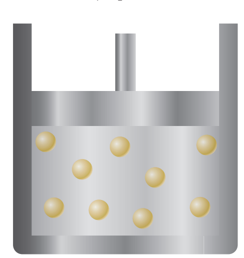
- $P_1 = \left(\frac{n_1}{n_t}\right) P_t = X_1 P_t$ [10.16] Relación de la presión parcial con la fracción molar
- $u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}}$ [10.22] Definición de la raíz de la velocidad cuadrática media (rms) de las moléculas de gas
- $\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}}$ [10.24] Relación de las velocidades relativas de efusión de dos gases con sus masas molares

EJERCICIOS

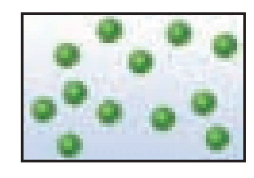
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

10.1 Marte tiene una presión atmosférica promedio de 0.007 atm. ¿Sería más fácil o más difícil beber con una pajilla en Marte que en la Tierra? Explique su respuesta. [Sección 10.2]

10.2 Tiene una muestra de gas dentro de un recipiente con un pistón móvil, como el que aparece en la ilustración. ***a***) Dibuje de nuevo el recipiente para mostrar qué podría verse si se incrementa la temperatura del gas de 300 a 500 K mientras la presión permanece constante. ***b***) Dibuje de nuevo el recipiente para mostrar cómo se vería si la presión en el pistón aumenta de 1.0 a 2.0 atm mientras la temperatura se mantiene constante. ***c***) Dibuje nuevamente el recipiente para mostrar lo que podría suceder si la temperatura del gas disminuye de 300 a 200 K mientras que la presión se mantiene constante (se supone que el gas no se licua). [Sección 10.3]



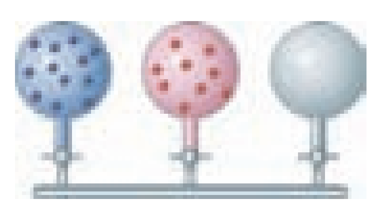
10.3 Considere la muestra de gas que aparece representada a continuación. ¿Cómo se vería el dibujo si el volumen y la temperatura permanecieran constantes mientras elimina el gas suficiente para disminuir la presión por un factor de 2? [Sección 10.3]



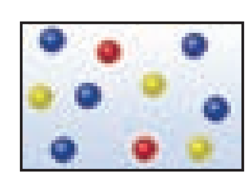
10.4 Imagine que la reacción $2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$ ocurre en un recipiente que tiene un pistón que se mueve para permitir que se mantenga una presión constante cuando ocurre una reacción a temperatura constante. ***a***) ¿Qué sucede con el volumen del recipiente como resultado de la reacción? Explique su respuesta. ***b***) Si se impide el movimiento del pistón, ¿qué sucede con la presión como resultado de la reacción? [Secciones 10.3 y 10.5]

10.5 Suponga que tiene una cantidad fija de un gas ideal en un volumen constante. Si la presión del gas se duplica mientras el volumen se mantiene constante, ¿qué le ocurre a su temperatura? [Sección 10.4]

10.6 Considere el dispositivo que aparece a continuación, el cual muestra los gases en dos recipientes y un recipiente vacío, todos unidos a un tubo horizontal hueco. Cuando se abren las llaves de paso y se permite la mezcla de los gases a temperatura constante, ¿cuál es la distribución de los átomos en cada recipiente? Suponga que los recipientes son de igual volumen e ignore el volumen de los tubos que los conectan. ¿Cuál de los gases tiene la presión parcial más alta una vez que se abren las llaves de paso? [Sección 10.6]

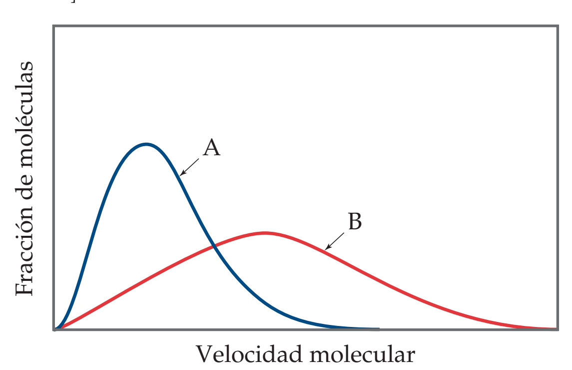


10.7 El dibujo que aparece a continuación representa una mezcla de tres gases diferentes. ***a***) Clasifique los tres componentes en orden de presión parcial creciente. ***b***) Si la presión total de la mezcla es de 1.40 atm, calcule la presión parcial de cada gas. [Sección 10.6]

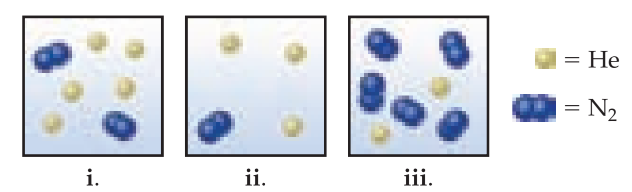


10.8 En una sola gráfica, dibuje cualitativamente la distribución de las velocidades moleculares para ***a***) Kr(g) a −50 °C, ***b***) Kr(g) a 0 °C, ***c***) Ar(g) 0 °C. [Sección 10.7]

10.9 Considere la gráfica que aparece a continuación: ***a***) Si las curvas A y B hacen referencia a dos gases diferentes, He y O_2 a la misma temperatura, ¿cuál es cuál? Explique su respuesta. ***b***) Si A y B hacen referencia al mismo gas a dos temperaturas diferentes, ¿cuál representa la temperatura más alta? ***c***) Vuelva a dibujar la gráfica y ponga líneas verticales que indiquen posiciones aproximadas de las velocidades más probables y la raíz de la velocidad cuadrática media para cada curva. [Sección 10.7]

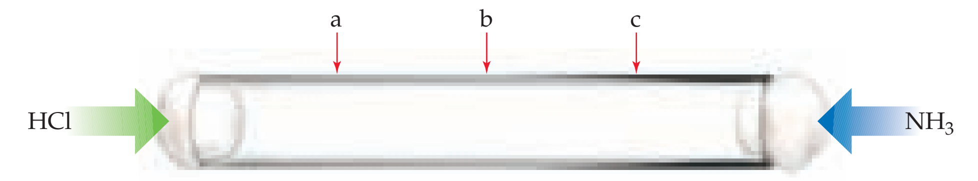


10.10 Considere las siguientes muestras de gases:



Si las tres muestras se encuentran a la misma temperatura, clasifíquelas de acuerdo con ***a***) la presión total, ***b***) la presión parcial del helio, ***c***) la densidad, ***d***) la energía cinética promedio de las partículas. [Secciones 10.6 y 10.7]

10.11 Un tubo delgado de vidrio de 1 m de largo se llena con gas Ar a 1 atm y sus extremos se cierran con tapones de algodón:



El gas de HCl se introduce en un extremo del tubo y el gas de NH_3 se pone simultáneamente en el otro extremo. Cuando los dos gases se difunden a través de los tapones de algodón por el tubo y se encuentran, se observa un anillo blanco debido a la formación de $NH_4Cl(s)$. ¿En qué posición, a, b o c, esperaría que se formara el anillo? Explique su elección. [Sección 10.8]

10.12 ¿Cuál de las sustancias que se presentan en la tabla 10.3 esperaría que se desviara en mayor medida de su comportamiento de gas ideal a temperatura baja y presión alta? ¿Cuál se desviaría menos? Explique su respuesta. [Sección 10.9]

CARACTERÍSTICAS DE LOS GASES; PRESIÓN (secciones 10.1 y 10.2)

10.13 ¿De qué manera se compara un gas con un líquido con respecto a cada una de las siguientes propiedades: ***a***) densidad, ***b***) compresibilidad, ***c***) facilidad para mezclarse con otras sustancias de la misma fase para formar mezclas homogéneas, ***d***) capacidad para presentar la forma del recipiente que lo contiene?

10.14 ***a***) Tanto un líquido como un gas se colocan en recipientes más grandes. ¿Cómo difiere su comportamiento? Explique la diferencia en términos moleculares. ***b***) Aunque el agua y el tetracloruro de carbono, $CCl_4(l)$, no se mezclan, sus vapores forman mezclas homogéneas. Explique por qué. ***c***) Por lo general, la densidad de los gases se reportan en gramos por litro, mientras que en los líquidos se indican en gramos por mililitro. Explique las bases moleculares para esta diferencia.

10.15 Suponga que una mujer que pesa 130 lb y que lleva puestos unos zapatos de tacón alto apoya por un momento todo su peso en un solo pie. Si el área del tacón es de 0.50 in^2, calcule la presión que ejerce en la superficie debajo del tacón en ***a***) kilopascales, ***b***) atmósferas y ***c***) libras por pulgada cuadrada.

10.16 Un conjunto de libreros se encuentra sobre una superficie dura apoyada en cuatro patas; cada pata tiene una dimensión de sección transversal de 3.0×4.1 cm en contacto con el piso. La masa total de los libreros más los libros colocados en ellos es de 262 kg. Calcule la presión en pascales que ejercen las patas sobre la superficie.

10.17 ***a***) ¿Qué altura en metros debe tener una columna de agua para ejercer una presión igual a la de una columna de 760 mm de mercurio? La densidad del agua es de 1.0 g/mL, mientras que la del mercurio es de 13.6 g/mL. ***b***) ¿Cuál es la presión en atmósferas en el cuerpo de un buzo si se encuentra a 39 ft debajo de la superficie del agua cuando la presión atmosférica en la superficie es de 0.97 atm?

10.18 El compuesto 1-iodododecano es un líquido no volátil cuya densidad es de 1.20 g/mL. La densidad del mercurio es de 13.6 g/mL. ¿Cuál es su predicción con respecto a la altura de la columna de un barómetro basada en 1-iodododecano, cuando la presión atmosférica es de 749 torr?

10.19 Cada uno de los siguientes enunciados tiene que ver con un barómetro de mercurio como el que aparece en la figura 10.2. Identifique cualquier enunciado incorrecto y corríjalo. ***a***) El tubo debe tener un área de sección transversal de 1 cm^2. ***b***) En equilibrio, la fuerza de gravedad por unidad de área que actúa sobre la columna de mercurio iguala a la fuerza de gravedad por unidad de área que actúa en la atmósfera. ***c***) La columna de mercurio está detenida por el vacío en la parte superior de la columna. ***d***) Si lleva el barómetro de mercurio con usted en un viaje desde la playa hasta las altas montañas, la altura de la columna de mercurio podría aumentar con la altura.

10.20 Suponga que elabora un barómetro de mercurio utilizando un tubo de vidrio de 50 cm de longitud, cerrado por un extremo. ¿Qué esperaría ver si el tubo se llena con mercurio y se invierte en un recipiente con mercurio como en la figura 10.2? Explique su respuesta.

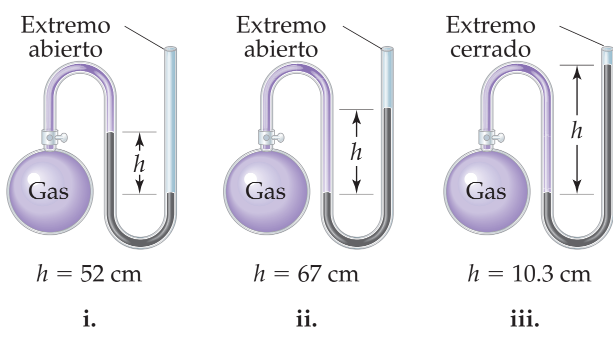
10.21 La presión atmosférica normal en la cima del monte Everest (29,028 ft) es de aproximadamente 265 torr. Convierta esta presión a ***a***) atm, ***b***) mm Hg, ***c***) pascales, ***d***) bars, ***e***) psi.

10.22 Realice las siguientes conversiones: ***a***) 0.912 atm a torr, ***b***) 0.685 bar a kilopascales, ***c***) 655 mm Hg a atmósferas, ***d***) 1.323×10^5 Pa a atmósferas, ***e***) 2.50 atm a psi.

10.23 En Estados Unidos, por lo general las presiones barométricas se informan en pulgadas de mercurio (in Hg). En un hermoso día de verano en Chicago la presión barométrica es de 30.45 in Hg. ***a***) Convierta esta presión a torr. ***b***) Convierta esta presión a atm. ***c***) Un meteorólogo explica el buen clima haciendo referencia a un “área de alta presión”. De acuerdo con sus respuestas a los incisos *a*) y *b*), explique por qué este término tiene sentido.

10.24 El huracán *Wilma* de 2005 es el más intenso registrado en la cuenca del Atlántico, con una lectura de baja presión de 882 mbar (milibares). Convierta esta lectura en ***a***) atmósferas, ***b***) torr y ***c***) pulgadas de Hg.

10.25 Si la presión atmosférica es de 0.995 atm, ¿cuál es la presión del gas confinado en cada uno de los tres casos representados en la figura? Suponga que el líquido gris es mercurio.



10.26 Un manómetro de extremo abierto que contiene mercurio está conectado a un recipiente de gas, como aparece en el ejercicio resuelto 10.2. ¿Cuál es la presión del gas confinado en torr de cada una de las siguientes situaciones? ***a***) El mercurio en la columna unida al gas es de 15.4 mm más alto que en el extremo abierto hacia la atmósfera; la presión atmosférica es de 0.985 atm. ***b***) El mercurio en la columna unida al gas es de 12.3 mm más bajo que en la columna abierta hacia la atmósfera; la presión atmosférica es de 0.99 atm.

LEYES DE LOS GASES (sección 10.3)

10.27 Tiene un gas confinado en un cilindro que contiene un pistón móvil. ¿Qué sucedería con la presión del gas dentro del cilindro si usted hace lo siguiente? ***a***) Disminuye el volumen a un cuarto del volumen original mientras mantiene la temperatura constante. ***b***) Reduce la temperatura (en kelvins) a la mitad de su valor original mientras mantiene el volumen constante. ***c***) Reduce la cantidad de gas a la mitad mientras mantiene el volumen y la temperatura constantes.

10.28 Una cantidad fija de gas a 21 °C tiene una presión de 752 torr y ocupa un volumen de 5.12 L. ***a***) Calcule el volumen que ocupará el gas si la presión se aumenta a 1.88 atm mientras la temperatura se mantiene constante. ***b***) Calcule el volumen que ocupará el gas si se aumenta la temperatura a 175 °C mientras la presión se mantiene constante.

10.29 ***a***) ¿Cómo explica la hipótesis de Avogadro la ley de la combinación de volúmenes? ***b***) Considere un matraz de 1.0 L que contiene gas neón y un matraz de 1.5 L que contiene gas xenón. Ambos gases están a la misma presión y temperatura. De acuerdo con la ley de Avogadro, ¿qué se puede decir con respecto a la relación del número de átomos en los dos matraces? ***c***) ¿Un mol de gas ideal siempre ocupará el mismo volumen a una temperatura y presión dadas? Explique.

10.30 Los gases nitrógeno e hidrógeno reaccionan para formar gas amoniaco de la siguiente manera:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

A cierta temperatura y presión, 1.2 L de N_2 reaccionan con 3.6 L de H_2. Si se consume todo el N_2 y el H_2, ¿qué volumen de NH_3 se producirá a la misma temperatura y presión?

LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL (sección 10.4)

10.31 ***a***) ¿Qué es un gas ideal? ***b***) Demuestre cómo la ley de Boyle, la ley de Charles y la ley de Avogadro se pueden combinar para obtener la ecuación de los gases ideales. ***c***) Escriba la ecuación de los gases ideales y de las unidades utilizadas para cada término cuando $R = 0.08206$ L-atm/mol-K. ***d***) Si se mide la presión en bares en lugar de atmósferas, calcule el valor correspondiente de R en L-bar/mol-K.

10.32 ***a***) ¿Qué condiciones están representadas por la abreviación TPE? ***b***) ¿Cuál es el volumen molar de un gas ideal a TPE? ***c***) Con frecuencia se supone que la temperatura ambiente es de 25 °C. Calcule el volumen molar de un gas ideal a 25 °C y a 1 atm de presión.

10.33 Suponga que tiene dos matraces de 1 L y que uno contiene un gas cuya masa molar es 30, el otro gas tiene una masa molar de 60, ambos a la misma temperatura. La presión en el matraz A es X atm, y la masa del gas en el matraz es de 1.2 g. La presión en el matraz B es 0.5X atm y la masa del gas en ese matraz es de 1.2 g. ¿Cuál matraz contiene el gas con una masa molar de 30 y cuál contiene el gas con una masa molar de 60?

10.34 Suponga que se le dan dos matraces a la misma temperatura, uno cuyo volumen es de 2 L y otro cuyo volumen es de 3 L. El matraz de 2 L contiene 4.8 g de gas y la presión del gas es de X atm. El matraz de 3 L contiene 0.36 g de gas y la presión del gas es de 0.1X. ¿Los dos gases tienen la misma masa molar? Si no es así, ¿cuál contiene el gas con masa molar mayor?

10.35 Complete la siguiente tabla para un gas ideal:

P	*V*	*n*	*T*
2.00 atm	1.00 L	0.500 mol	? K
0.300 atm	0.250 L	? mol	27 °C
650 torr	? L	0.333 mol	350 K
? atm	585 mL	0.250 mol	295 K

10.36 Calcule cada una de las siguientes cantidades para un gas ideal: ***a***) el volumen del gas, en litros, si 1.50 moles tienen una presión de 1.25 atm a una temperatura de −6 °C; ***b***) la temperatura absoluta del gas a la cual 3.33×10^{-3} mol ocupa 478 mL a 750 torr; ***c***) la presión, en atmósferas, si 0.00245 moles ocupan 413 mL a 138 °C; ***d***) la cantidad de gas, en moles, si 126.5 L a 54 °C tienen una presión de 11.25 kPa.

10.37 Los dirigibles de Goodyear, que con frecuencia vuelan en los eventos deportivos, contienen aproximadamente 175,000 ft^3 de helio. Si el gas está a 23 °C y 1.0 atm, ¿cuál es la masa del helio en el dirigible?

10.38 Un anuncio de neón está hecho de un tubo de vidrio cuyo diámetro interior es de 2.5 cm y su longitud es de 5.5 m. Si el anuncio contiene neón a una presión de 1.78 torr y a 35 °C, ¿cuántos gramos de neón tiene el anuncio? (El volumen de un cilindro es $\pi r^2 h$).

10.39 ***a***) Calcule el número de moléculas contenidas durante un respiro profundo de aire cuyo volumen es de 2.25 L y con una temperatura corporal de 37 °C y una presión de 735 torr. ***b***) Un ejemplar adulto de ballena azul tiene una capacidad pulmonar de 5.0×10^3 litros. Calcule la masa de aire (suponga una masa molar promedio de 28.98 g/mol) contenida en los pulmones de una ballena azul adulta a 0.0 °C y 1.00 atm, suponiendo que el aire se comporta idealmente.

10.40 ***a***) Si la presión que ejerce el ozono, O_3, en la estratosfera es de 3.0×10^{-3} atm y la temperatura es de 250 K, ¿cuántas moléculas de ozono hay en un litro? ***b***) El dióxido de carbono constituye aproximadamente 0.04% de la atmósfera terrestre. Si recolecta una muestra de 2.0 L de la atmósfera a nivel del mar (1.00 atm) en un día caluroso (27 °C), ¿cuántas moléculas de CO_2 se encuentran en la muestra?

10.41 Un tanque de buzo contiene 0.29 kg de O_2 comprimido en un volumen de 2.3 L. ***a***) Calcule la presión del gas dentro del

tanque a 9 °C. ***b***) ¿Qué volumen ocupará este oxígeno a 26 °C y 0.95 atm?

10.42 Una lata de aerosol con un volumen de 250 mL contiene 2.30 g de gas propano (C_3H_8) como un propulsor. ***a***) Si la lata se encuentra a 23 °C, ¿cuál es la presión en esta? ***b***) ¿Qué volumen ocupará el propano a TPE? ***c***) La lata dice que su exposición a temperaturas superiores a los 130 °F podría ocasionar que estalle. ¿Cuál es la presión en la lata a esta temperatura?

10.43 El cloro se utiliza mucho para purificar el agua de los suministros municipales y para tratar las aguas de las albercas. Suponga que el volumen de una muestra particular de gas Cl_2 es de 8.70 L a 895 torr y 24 °C. ***a***) ¿Cuántos gramos de Cl_2 hay en la muestra? ***b***) ¿Qué volumen ocupará el Cl_2 a TPE? ***c***) ¿A qué temperatura el volumen será de 15.00 L si la presión es de 8.76×10^2 torr? ***d***) ¿A qué presión el volumen será igual a 5.00 L si la temperatura es de 58 °C?

10.44 Muchos gases se transportan en recipientes de alta presión. Considere un tanque de acero cuyo volumen es de 55.0 galones, el cual contiene gas O_2 a una presión de 16,500 kPa a 23 °C. ***a***) ¿Qué masa de O_2 contiene el tanque? ***b***) ¿Qué volumen ocuparía el gas a TPE? ***c***) ¿A qué temperatura la presión en el tanque sería de 150.0 atm? ***d***) ¿Cuál sería la presión del gas, en kPa, si se transfiere a un recipiente a 24 °C cuyo volumen es de 55.0 L?

10.45 En un experimento registrado en la literatura científica, a las cucarachas macho se les hizo correr a diferentes veocidades dentro de un molino de rueda miniatura mientras se midió su consumo de oxígeno. En una hora, el recorrido promedio de una cucaracha a 0.08 km/h consumió 0.8 mL de O_2 a 1 atm de presión y a 24 °C por gramo de su peso. ***a***) ¿Cuántos moles de O_2 se consumirían en 1 hora por una cucaracha de 5.2 g que se mueve a esta velocidad? ***b***) Un niño atrapa a esta misma cucaracha y la coloca en una jarra de 1 qt con una tapa ajustada. Suponiendo el mismo nivel de actividad continua que en la investigación, ¿la cucaracha consumirá más de 20% del O_2 disponible en un periodo de 48 h? (el aire es 21% mol de O_2).

10.46 El estado físico de los atletas se mide por el "máx", que es el volumen máximo de oxígeno consumido por un individuo durante el ejercicio incremental (por ejemplo, en una banda caminadora). Un hombre promedio tiene un "máx" de 45 mL O_2/kg de masa corporal/min, pero un atleta masculino de alto rendimiento puede tener una lectura "máx" de 88.0 mL O_2/kg de masa corporal/min. ***a***) Calcule el volumen de oxígeno, en mL, que consume en 1 hora un hombre promedio que pesa 185 libras y tiene una lectura "máx" de 47.5 mL O_2/kg masa corporal/min. ***b***) Si este hombre perdió 20 libras, ejercitándose y aumentando su "máx" a 65.0 mL O_2/kg masa corporal/min, ¿cuántos mL de oxígeno consume en 1 hora?

10.47 El mercurio es un líquido a temperatura y presión ambiente, pero su vapor está presente en la atmósfera a partir de fuentes naturales, como los volcanes, y de las actividades humanas ("antropogénico") como la quema de carbón y la minería de oro. El elemento Hg se vuelve extremadamente tóxico cuando se oxida en los compuestos Hg(I) o Hg(II). ***a***) La Agencia de Protección del Medio Ambiente estima que actualmente se emiten 119 toneladas de mercurio a la atmósfera terrestre cada año debido a las actividades humanas; esta cifra ha disminuido significativamente desde mediados de la década de 1970, antes de que existieran controles de contaminación. ¿Qué volumen ocuparían las 119 toneladas de mercurio si fueran vapor puro a 1.00 atm y 298 K? ***b***) Los registros geológicos sugieren que antes de que se iniciara la Revolución Industrial en 1750, el nivel básico de Hg atmosférico era de 35 ppb (partes por billón, en volumen, o 35 L Hg por cada 10^9 L de aire); las estimaciones actuales son de 245 ppb. (*Nota:* En el campo de los análisis químicos se utiliza la nomenclatura del sistema numérico estadounidense, por lo que aquí se hace uso de la misma; así, en este caso, 1 billón $= 1 \times 10^9$). Para un volumen atmosférico estimado en 51×10^{12} m^3, calcule el número de moles de Hg que, según las estimaciones, hay actualmente en la atmósfera.

10.48 Después de la gran erupción del monte Santa Elena en 1980, se tomaron muestras de gas del volcán recolectado de la nube de humo. Las muestras de gas sin filtrar se pasaron por una espiral de alambre cubierta de oro para absorber el mercurio (Hg) presente en el gas. Se recuperó el mercurio de la espiral mediante el calentamiento y posteriormente se analizó. En un conjunto particular de experimentos los científicos encontraron un nivel de vapor de mercurio de 1800 ng de Hg por metro cúbico en la nube de humo a una temperatura del gas a 10 °C. Calcule ***a***) la presión parcial del vapor de Hg en la nube, ***b***) el número de átomos de Hg por metro cúbico en el gas, ***c***) la masa total de Hg que emite el volcán por día si el volumen diario de la nube de humo fue de 1600 km^3.

APLICACIONES ADICIONALES DE LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL (sección 10.5)

10.49 ¿Qué gas es el más denso a 1.00 atm y 298 K: CO_2, N_2O o Cl_2? Explique su respuesta.

10.50 Clasifique los siguientes gases del menos denso a 1.00 atm y 298 K al más denso en las mismas condiciones: SO_2, HBr, CO_2. Explique su respuesta.

10.51 ¿Cuál de los siguientes enunciados explica mejor por qué un globo lleno con gas helio se eleva en el aire?

a) El helio es un gas monoatómico, mientras que casi todas las moléculas que conforman el aire, como el nitrógeno y el oxígeno, son diatómicas.

b) La velocidad promedio de los átomos de helio es mayor que la velocidad promedio de las moléculas de aire, y la velocidad promedio de las colisiones con las paredes del globo impulsa al globo hacia arriba.

c) Debido a que los átomos de helio son de masa más pequeña que la molécula promedio de aire, el gas helio es menos denso que el aire. Por lo tanto, el globo pesa menos que el aire desplazado por su volumen.

d) Debido a que el helio tiene una masa molar menor que la de una molécula promedio de aire, los átomos del helio tienen un movimiento más rápido. Esto significa que la temperatura del helio es más alta que la del aire. Los gases calientes tienden a elevarse.

10.52 ¿Cuál de los siguientes enunciados explica mejor por qué el gas nitrógeno a TPE es menos denso que el gas Xe a TPE?

a) Debido a que el Xe es un gas noble, existe una menor tendencia de los átomos de Xe a repelerse entre sí, de manera que se compactan con mayor densidad en estado gaseoso.

b) Los átomos de Xe tienen una masa mayor que las moléculas de N_2. Debido a que ambos gases a TPE tienen el mismo número de moléculas por unidad de volumen, el gas Xe debe ser más denso.

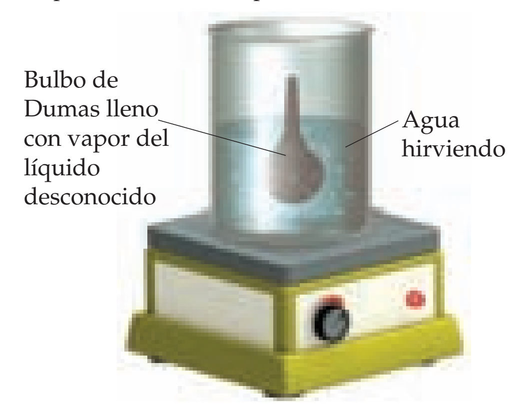
c) Los átomos de Xe son más grandes que las moléculas de N_2 y, por lo tanto, toman una fracción más grande del espacio ocupado por el gas.

d) Debido a que los átomos de Xe tienen mucho más masa que las moléculas de N_2, se mueven más despacio y, por lo tanto, ejercen menos fuerza hacia arriba sobre el recipiente del gas y hacen que el gas parezca más denso.

10.53 *a*) Calcule la densidad del gas NO_2 a 0.970 atm y 35 °C. *b*) Calcule la masa molar de un gas si 2.50 g ocupan 0.875 L a 685 torr y 35 °C.

10.54 *a*) Calcule la densidad del gas hexafluoruro de azufre a 707 torr y 21 °C. *b*) Calcule la masa molar de un vapor que tiene una densidad de 7.135 g/L a 12 °C y 743 torr.

10.55 En la técnica del bulbo de Dumas para determinar la masa molar de un líquido desconocido se vaporiza una muestra de un líquido que hierve por debajo de los 100 °C mediante un baño de agua hirviendo y se determina la masa de vapor requerida para llenar el bulbo (véase la figura en la siguiente página). A partir de los siguientes datos, calcule la masa molar del líquido desconocido: masa del vapor desconocido, 1.012 g; volumen del bulbo, 354 cm^3; presión, 742 torr; temperatura, 99 °C.



10.56 Mediante el método del bulbo de Dumas descrito en el ejercicio 10.55 se determinó la masa molar de una sustancia volátil. El vapor de la sustancia desconocida tiene una masa de 0.846 g; el volumen del bulbo era de 354 cm^3, con una presión de 752 torr y una temperatura de 100 °C. Calcule la masa molar del vapor desconocido.

10.57 El magnesio se puede utilizar como “capturador” en recintos evacuados, para reaccionar con las últimas trazas de oxígeno (por lo general, el magnesio se calienta haciendo pasar una corriente eléctrica a través de un alambre o una cinta de metal). Si un recinto de 0.382 L tiene una presión parcial de O_2 de 3.5×10^{-6} torr a 27 °C, ¿qué masa de magnesio reaccionará de acuerdo con la siguiente ecuación?

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s)$$

10.58 El hidruro de calcio, CaH_2, reacciona con agua para formar gas hidrógeno:

$$CaH_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + 2\,H_2(g)$$

En ocasiones esta reacción se utiliza para inflar balsas salvavidas, globos meteorológicos y materiales similares, donde se requiere un mecanismo sencillo y compacto para generar H_2. ¿Cuántos gramos de CaH_2 son necesarios para generar 145 L de gas H_2 si la presión de H_2 es de 825 torr a 21 °C?

10.59 La oxidación metabólica de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, en nuestros cuerpos produce CO_2, que es eliminado de los pulmones como un gas:

$$C_6H_{12}O_6(ac) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

a) Calcule el volumen de CO_2 seco producido a la temperatura corporal (37 °C) y 0.970 atm cuando se consumen 24.5 *g* de glucosa en esta reacción. *b*) Calcule el volumen de oxígeno que se necesita a 1.00 atm y 298 K para oxidar completamente 50.0 g de glucosa.

10.60 Tanto Jacques Charles como Joseph Louis Guy-Lussac eran ávidos aeronautas. En su primer vuelo en 1783, Jacques Charles utilizó un globo que contenía aproximadamente 31,150 L de H_2. Generó el H_2 mediante el uso de la reacción entre el hierro y el ácido clorhídrico:

$$Fe(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow FeCl_2(ac) + H_2(g)$$

¿Cuántos kilogramos de hierro se necesitan para producir este volumen de H_2 si la temperatura es de 22 °C?

10.61 El gas hidrógeno se produce cuando el zinc reacciona con el ácido sulfúrico:

$$Zn(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow ZnSO_4(ac) + H_2(g)$$

Si se recolectan 159 mL de H_2 húmedo sobre agua a 24 °C y una presión barométrica de 738 torr, ¿cuántos gramos de Zn se consumen? (La presión del vapor de agua se especifica en la tabla del apéndice B).

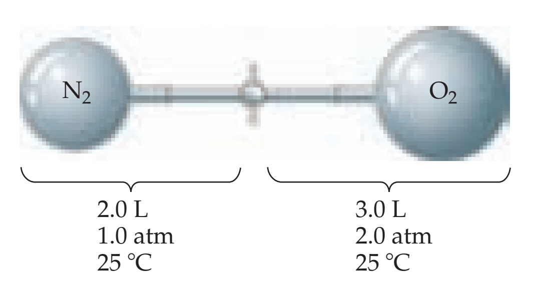
10.62 El gas acetileno, $C_2H_2(g)$, se prepara mediante la reacción del carburo de calcio con agua:

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$$

Calcule el volumen de C_2H_2 que se recolecta sobre agua a 23 °C mediante la reacción de 1.524 g de CaC_2, si la presión total del gas es de 753 torr. (La presión de vapor de agua se especifica en la tabla del apéndice B).

PRESIONES PARCIALES (sección 10.6)

10.63 Considere el aparato que se muestra en el siguiente dibujo. *a*) Cuando la llave de paso entre los dos recipientes se abre para permitir la mezcla de los gases, ¿cómo cambia el volumen ocupado por el gas N_2? ¿Cuál es la presión parcial del N_2 después de la mezcla? *b*) ¿Cómo cambia el volumen del gas O_2 cuando se mezclan los gases? *c*) ¿Cuál es la presión total en el recipiente después de la mezcla de los gases?



10.64 Considere la mezcla de dos gases, A y B, confinados en un recipiente cerrado. Cierta cantidad de un tercer gas, C, se agrega al mismo recipiente a la misma temperatura. ¿Cómo afecta la adición del gas C a lo siguiente: *a*) la presión parcial del gas A, *b*) la presión total en el recipiente, *c*) la fracción molar del gas B?

10.65 Una mezcla que contiene 0.765 moles de He(*g*), 0.330 moles de Ne(*g*) y 0.110 moles de Ar(*g*) se confina en un recipiente de 10.00 L a 25 °C. *a*) Calcule la presión parcial de cada uno de los gases de la mezcla. *b*) Calcule la presión total de la mezcla.

10.66 Un buzo utiliza un cilindro de gas con un volumen de 10.0 L y un contenido de 51.2 g de O_2 y 32.6 g de He. Calcule la presión parcial de cada gas y la presión total si la temperatura del gas es de 19 °C.

10.67 La concentración atmosférica del CO_2 es actualmente de 390 ppm (partes por millón, en volumen, es decir, 390 L de cada 10^6 L de la atmósfera son CO_2). ¿Cuál es la fracción molar de CO_2 en la atmósfera?

10.68 Un televisor con pantalla de plasma contiene miles de celdas diminutas llenas de una mezcla de los gases Xe, Ne y He, que emite luz de longitudes de onda específicas cuando se aplica un voltaje. Una celda particular de plasma, 0.900 mm $\times$ 0.300 mm $\times$ 10.0 mm, contiene 4% de Xe en una mezcla 1:1 Ne:He a una presión total de 500 torr. Calcule el número de átomos de Xe, Ne y He en la celda y establezca las suposiciones para hacer su cálculo.

10.69 Un trozo de hielo seco (dióxido de carbono sólido) con una masa de 5.50 g se coloca en un recipiente de 10.0 L que ya contiene aire a 705 torr y 24 °C. Después de que el dióxido de carbono se ha evaporado totalmente, ¿cuál es la presión parcial del dióxido de carbono y la presión total en el recipiente a 24 °C?

10.70 Una muestra de 5.00 mL de éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$, densidad = 0.7134 g/mL) se introduce a un recipiente de 6.00 L que ya contiene una mezcla de N_2 y O_2, cuyas presiones parciales son $P_{N_2} = 0.751$ atm y $P_{O_2} = 0.208$ atm. La temperatura se mantiene a 35.0 °C y el éter dietílico se evapora por completo. ***a***) Calcule la presión parcial del éter dietílico. ***b***) Calcule la presión total en el recipiente.

10.71 Una mezcla de gases contiene 0.75 moles de N_2, 0.30 moles de O_2 y 0.15 moles de CO_2. Si la presión total de la mezcla es de 2.15 atm, ¿cuál es la presión parcial de cada componente?

10.72 Una mezcla de gases contiene 10.25 g de N_2, 1.83 g de H_2 y 7.95 g de NH_3. Si la presión total de la mezcla es de 1.85 atm, ¿cuál es la presión parcial de cada componente?

10.73 A una profundidad de 250 ft, la presión es de 8.38 atm. ¿Cuál debería ser el porcentaje molar de oxígeno en el gas de buceo para que la presión parcial del oxígeno en la mezcla sea igual a 0.21 atm, la misma que en el aire a 1 atm?

10.74 ***a***) ¿Cuáles son las fracciones molares de cada componente en una mezcla de 15.08 g de O_2, 8.17 g de N_2 y 2.64 g de H_2? ***b***) ¿Cuál es la presión parcial en atm de cada componente de esta mezcla si se mantiene en un recipiente de 15.50 L a 15 °C?

10.75 Una cantidad de gas N_2 originalmente mantenida a 5.25 atm de presión dentro de un recipiente de 1.00 L a 26 °C se transfiere a otro de 12.5 L a 20 °C. Una cantidad de gas O_2 originalmente a 5.25 atm y 26 °C en un recipiente de 5.00 L se transfiere a este mismo recipiente. ¿Cuál es la presión total en el nuevo recipiente?

10.76 Una muestra de 3.00 g de $SO_2(g)$ originalmente en un recipiente de 5.00 L a 21 °C se transfiere a otro de 10.0 L a 26 °C. Una muestra de 2.35 g $N_2(g)$ originalmente en un recipiente de 2.50 L a 20 °C se transfiere al mismo recipiente de 10.0 L. ***a***) ¿Cuál es la presión parcial del $SO_2(g)$ en el recipiente más grande? ***b***) ¿Cuál es la presión parcial del $N_2(g)$ en el recipiente? ***c***) ¿Cuál es la presión total en el recipiente?

TEORÍA CINÉTICA MOLECULAR DE GASES; EFUSIÓN Y DIFUSIÓN (secciones 10.7 y 10.8)

10.77 ¿Qué cambio o cambios en el estado de un gas dan lugar a cada uno de los siguientes efectos? ***a***) Aumenta el número de impactos por unidad de tiempo en un recipiente dado. ***b***) Disminuye la energía promedio de impacto de las moléculas con la pared del recipiente. ***c***) Aumenta la distancia promedio entre las moléculas del gas. ***d***) Aumenta la velocidad promedio de las moléculas en la mezcla de gases.

10.78 Indique cuál de los siguientes enunciados relacionados con la teoría cinética molecular de los gases es correcto. Para aquellos que sean falsos, escriba la versión correcta. ***a***) La energía cinética promedio de una colección de moléculas de gas a una temperatura dada es proporcional a $m^{1/2}$. ***b***) Se supone que las moléculas de gas no ejercen fuerza alguna entre sí. ***c***) Todas las moléculas de un gas a una temperatura dada tienen la misma energía cinética. ***d***) El volumen de las moléculas de un gas es insignificante en comparación con el volumen total en el cual está contenido el gas. ***e***) Todas las moléculas del gas se mueven con la misma velocidad si están a la misma temperatura.

10.79 ¿Qué propiedad o propiedades de los gases puede mencionar para apoyar la suposición de que casi todo el volumen de un gas es espacio vacío?

10.80 Newton tenía una teoría incorrecta en relación con los gases, en la cual suponía que las moléculas de todo gas se repelen entre sí y entre las paredes de su recipiente. De esta manera, las moléculas de un gas se distribuyen de manera estática y uniforme, tratando de alejarse lo más posible una de la otra y de las paredes del recipiente. Esta repulsión produce un aumento de la presión. Explique por qué la ley de Charles está a favor de la teoría cinética molecular y en contra del modelo de Newton.

10.81 Explique la diferencia entre la velocidad promedio y la raíz de la velocidad cuadrática media. ¿Cuál es mayor para una muestra dada de gas a una temperatura fija?

[10.82] Tiene un recipiente evacuado de volumen fijo y masa conocida, y se introduce una masa conocida de una muestra de gas. Al medir la presión a temperatura constante en el tiempo, se sorprende de ver que poco a poco está disminuyendo. Mide la masa del recipiente lleno de gas y encuentra que la masa es lo que debería ser, gas más recipiente, y la masa no cambia con el tiempo, por lo que no hay una fuga. Sugiera una explicación para sus observaciones.

10.83 La temperatura de un recipiente de 5.00 L de gas N_2 se incrementa de 20 °C a 250 °C. Si el volumen se mantiene constante, prediga de manera cualitativa cómo afecta este cambio lo siguiente: ***a***) la energía cinética promedio de las moléculas; ***b***) la raíz de la velocidad cuadrática promedio de las moléculas; ***c***) la fuerza del impacto de una molécula promedio con las paredes del recipiente; ***d***) el número total de colisiones por segundo de las moléculas con las paredes.

10.84 Suponga que tiene dos matraces de 1 L: uno que contiene N_2 a TPE, el otro contiene CH_4 a TPE. ¿Cómo se comparan estos sistemas con respecto a ***a***) el número de moléculas, ***b***) la densidad, ***c***) la energía cinética promedio de las moléculas, ***d***) la velocidad de efusión a través de un agujero diminuto?

10.85 ***a***) Coloque los siguientes gases en orden de velocidad molecular promedio creciente a 25 °C: Ne, HBr, SO_2, NF_3, CO. ***b***) Calcule la velocidad rms de las moléculas de NF_3 a 25 °C. ***c***) Calcule la velocidad más probable de una molécula de ozono en la estratosfera donde la temperatura es de 270 K.

10.86 ***a***) Coloque los siguientes gases en orden de velocidad molecular promedio creciente a 300 K: CO, SF_6, H_2S, Cl_2, HBr. ***b***) Calcule y compare las velocidades rms de las moléculas de CO y de Cl_2 a 300 K. ***c***) Calcule y compare las velocidades más probables de las moléculas de CO y Cl_2 a 300 K.

10.87 Explique la diferencia entre efusión y difusión.

[10.88] A presión constante, la trayectoria libre media (λ) de una molécula de gas es directamente proporcional a la temperatura. A temperatura constante, λ es inversamente proporcional a la presión. Si se comparan dos moléculas de gases diferentes a la misma temperatura y presión, λ es inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de las moléculas de gas. Considere

estos hechos juntos para crear una fórmula para la trayectoria libre media de una molécula de gas con una constante de proporcionalidad (llamémosla R_{mfp}, como la constante de los gases ideales) y defina unidades para R_{mfp}.

10.89 El hidrógeno tiene dos isótopos presentes en la naturaleza: ^{1}H y ^{2}H. El cloro también tiene dos isótopos presentes en la naturaleza, ^{35}Cl y ^{37}Cl. De esta manera, el cloruro de hidrógeno gaseoso consta de cuatro tipos distintos de moléculas: $^{1}H^{35}Cl$, $^{1}H^{37}Cl$, $^{2}H^{35}Cl$ y $^{2}H^{37}Cl$. Coloque las cuatro moléculas en orden de velocidad de efusión creciente.

10.90 Como explicamos en el recuadro "La química en acción" en la sección 10.8, es posible producir uranio enriquecido mediante la difusión de UF_6 gaseoso. Suponga que se desarrolló un proceso para permitir la difusión de los átomos de uranio gaseoso, U(*g*). Calcule la relación de las velocidades de difusión para el ^{235}U y el ^{238}U, y compárela con la relación para el UF_6 que se cita en el recuadro.

10.91 El sulfuro de arsénico(III) se sublima con facilidad, incluso por debajo de su punto de fusión de 320 °C. Se ha encontrado que las moléculas de la fase de vapor hacen efusión a través de un agujero diminuto a 0.28 veces la velocidad de efusión de los átomos de Ar en las mismas condiciones de temperatura y presión. ¿Cuál es la fórmula molecular del sulfuro de arsénico(III) en la fase gaseosa?

10.92 Se permitió que un gas de masa molecular desconocida hiciera efusión a través de una abertura pequeña en condiciones de presión constante. Esto requirió 105 s para la efusión de 1.0 L de gas. En condiciones experimentales idénticas fueron necesarios 31 s para la efusión de 1.0 L de gas O_2. Calcule la masa molar del gas desconocido. (Recuerde que cuanto más rápida sea la velocidad de efusión, más corto es el tiempo requerido para la efusión de 1.0 L; es decir, la velocidad y el tiempo son inversamente proporcionales).

DESVIACIONES DEL COMPORTAMIENTO IDEAL DE LOS GASES (sección 10.9)

10.93 ***a***) Escriba dos condiciones experimentales en las cuales los gases se desvían de su comportamiento ideal. ***b***) Escriba dos razones por las cuales los gases se desvían de su comportamiento ideal. ***c***) Explique por qué la función PV/RT se puede utilizar para mostrar cómo se comportan los gases de una manera no ideal.

10.94 La temperatura de la superficie del planeta Júpiter es de 140 K y tiene una masa 318 veces la de la Tierra. La temperatura de la superficie del planeta Mercurio está entre 600 y 700 K y su masa es 0.05 veces la de la Tierra. ¿En qué planeta es más probable que la atmósfera cumpla la ley del gas ideal? Explique su respuesta.

10.95 Con base en sus respectivas constantes de Van der Waals (tabla 10.3), ¿es de esperarse que el Ar o el CO_2 se comporten casi como un gas ideal a presiones elevadas? Explique su respuesta.

10.96 Explique brevemente el significado de las constantes *a* y *b* en la ecuación de Van der Waals.

10.97 En el ejercicio resuelto 10.16 encontramos que un mol de Cl_2 confinado en 22.41 L a 0 °C se desvía ligeramente del comportamiento ideal. Calcule la presión que ejerce 1.00 mol de Cl_2 confinado a un volumen más pequeño, 5.00 L a 25 °C. ***a***) Utilice primero la ecuación del gas ideal y luego ***b***) utilice la ecuación de Van der Waals para su cálculo (los valores para las constantes de Van der Waals se listan en la tabla 10.3). ***c***) ¿Por qué la diferencia entre el resultado de un gas ideal y aquel calculado mediante el uso de la ecuación de Van der Waals es más grande cuando el gas está confinado a 5.00 L en comparación con 22.4 L?

10.98 Calcule la presión que el CCl_4 ejercerá a 40 °C si 1.00 mol ocupa 33.3 L, suponiendo que ***a***) CCl_4 cumple la ecuación del gas ideal; ***b***) CCl_4 cumple la ecuación de Van der Waals (los valores para las constantes de Van der Waals se muestran en la tabla 10.3); ***c***) ¿Cuál esperaría que se desvíe más de su comportamiento ideal en estas condiciones, el Cl_2 o el CCl_4? Explique su respuesta.

[10.99] La tabla 10.3 muestra que el parámetro *b* de Van der Waals tiene unidades de L/mol. Esto implica que se puede calcular el tamaño de los átomos o moléculas a partir de *b*. Usando el valor de *b* para el Xe, calcule el radio de un átomo de Xe y compárelo con el valor encontrado en la figura 7.6, 1.30 Å. Recuerde que el volumen de una esfera es $(4/3)\pi r^3$.

[10.100] La tabla 10.3 muestra que el parámetro *b* de Van der Waals tiene unidades de L/mol. Esto significa que podemos calcular el tamaño de los átomos o las moléculas del parámetro *b*. Remítase al análisis de la sección 7.3. ¿El radio de Van der Waals que se calculó a partir del parámetro *b* de la tabla 10.3 está más estrechamente asociado con el radio atómico de enlace o de no enlace discutido ahí? Explique su respuesta.

EJERCICIOS ADICIONALES

10.101 Una burbuja de gas con un volumen de 1.0 mm^3 se origina en el fondo de un lago en donde la presión es de 3.0 atm. Calcule su volumen cuando la burbuja alcanza la superficie del lago donde la presión es de 730 torr, suponiendo que la temperatura no cambia.

10.102 Un tanque de 15.0 L se llena con gas helio a una presión de 1.00×10^2. ¿Cuántos globos (cada uno con 2.00 L) se pueden inflar a una presión de 1.00 atm, suponiendo que la temperatura permanece constante y que el tanque no se puede vaciar por debajo de 1.00 atm?

10.103 Para disminuir al mínimo la velocidad de evaporación del filamento de tungsteno, 1.4×10^{-5} moles de gas argón se coloca en un bombilla de 600 cm^3. ¿Cuál es la presión del argón en la bombilla a 23 °C?

10.104 El dióxido de carbono, que es reconocido como el compuesto químico que contribuye en mayor medida al calentamiento global como un "gas de invernadero", se forma cuando los combustibles fósiles hacen combustión, como en las plantas de energía eléctrica alimentadas con carbón, petróleo o gas natural. Una forma potencial de reducir la cantidad de CO_2 que se agrega a la atmósfera es almacenarla como un gas comprimido dentro de formaciones subterráneas. Considere una planta de energía de 1000 megawatts alimentada por carbón que produce aproximadamente 6×10^6 toneladas de CO_2 por año. ***a***) Suponiendo un comportamiento del gas ideal, 1.00 atm y 27 °C, calcule el volumen de CO_2 producido por esta planta de energía. ***b***) Si el CO_2 se almacena de forma subterránea como un líquido a 10 °C y 120 atm y una densidad de 1.2 g/cm^3, ¿qué volumen de gas tendrá? ***c***) Si se almacena de forma subterránea como un gas a 36 °C y 90 atm, ¿qué volumen ocupa?

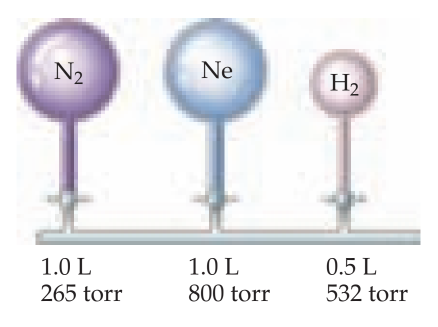
10.105 El propano, C_3H_8, se licua en condiciones moderadas de presión, lo que permite que se almacene una gran cantidad dentro de un recipiente. ***a***) Calcule el número de moles del gas propano en un recipiente de 110 L a 3.00 atm y a 27 °C. ***b***) Calcule el número de moles de propano líquido que se pueden

almacenar en el mismo volumen si la densidad del líquido es de 0.590 g/mL. ***c***) Calcule la relación del número de moles de líquido con respecto a los moles de gas. Analice la relación según la teoría cinética molecular de los gases.

[10.106] El carbonilo de níquel, $Ni(CO)_4$, es una de las sustancias más tóxicas conocidas. En la actualidad, la concentración máxima permitida en el aire de un laboratorio durante un día de trabajo de 8 horas es 1 ppb (partes por billón) por volumen, lo que significa que existe un mol de $Ni(CO)_4$ por cada 10^9 moles de gas. (*Nota:* En el campo de los análisis químicos se utiliza la nomenclatura del sistema numérico estadounidense, por lo que aquí se hace uso de la misma; así, en este caso, 1 billón $= 1 \times 10^9$). Suponga condiciones de 24 °C y 1.00 atm de presión. ¿Qué masa de $Ni(CO)_4$ estará permitida en un laboratorio de $12 \times 20 \times 9$ ft?

10.107 Cuando un matraz grande evacuado se llena con gas argón, su masa aumenta en 3.224 g. Cuando se vacía de nuevo y se vuelve a llenar con un gas de masa molar desconocida, el aumento de masa es 8.102 g. ***a***) De acuerdo con la masa molar del argón, estime la masa molar del gas desconocido. ***b***) ¿Qué suposiciones hizo para llegar a su respuesta?

10.108 Considere el arreglo de los bulbos que aparecen a continuación. Cada uno de ellos contiene un gas a la presión que se muestra. ¿Cuál es la presión del sistema al abrirse las llaves de paso, suponiendo que la temperatura permanece constante? (Podemos ignorar el volumen del tubo capilar que conecta a los bulbos).



10.109 Suponga que un solo cilindro de un motor de automóvil tiene un volumen de 524 cm^3. ***a***) Si el cilindro está lleno de aire a 74 °C y 0.980 atm, ¿cuántos moles de O_2 están presentes? (La fracción molar de O_2 en aire seco es de 0.2095). ***b***) ¿Cuántos gramos de C_8H_{18} pueden hacer combustión mediante esta cantidad de O_2, suponiendo una combustión completa con la formación de CO_2 y H_2O?

10.110 Suponga que una respiración de aire exhalado consta de 74.8% N_2, 15.3% O_2, 3.7% CO_2 y 6.2% vapor de agua. ***a***) Si la presión total de los gases es de 0.985 atm, calcule la presión parcial de cada componente de la mezcla. ***b***) Si el volumen del gas exhalado es de 455 mL y su temperatura es de 37 °C, calcule el número de moles de CO_2 exhalado. ***c***) ¿Cuántos gramos de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) se requieren para metabolizarse y producir esta cantidad de CO_2? (La reacción química es la misma para la combustión de $C_6H_{12}O_6$. Véase la sección 3.2 y el problema 10.59).

10.111 Una muestra de 1.42 g de helio y una cantidad desconocida de O_2 se mezclan en un matraz a temperatura ambiente. La presión parcial del helio en el matraz es de 42.5 torr y la presión parcial del oxígeno es de 158 torr. ¿Cuál es la masa del oxígeno en el recipiente?

10.112 Una mezcla gaseosa de O_2 y de Kr tiene una densidad de 1.104 g/L a 355 torr y 400 K. ¿Cuál es el porcentaje molar de O_2 en la mezcla?

10.113 La densidad de un gas de masa molar desconocida se mide en función de su presión a 0 °C, como en la tabla que aparece a continuación. ***a***) Determine una masa molar precisa para el gas. [*Sugerencia:* Grafique d/P en función de P]. ***b***) ¿Por qué d/P no es una constante como función de la presión?

Presión (atm)	1.00	0.666	0.500	0.333	0.250
Densidad (g/L)	2.3074	1.5263	1.1401	0.7571	0.5660

10.114 Un vaso de precipitado provisto con una llave de paso tiene una masa de 337.428 g al evacuarse. Al llenarse con Ar, tiene una masa de 339.854 g. Al evacuarse y rellenarse con una mezcla de Ne y Ar, en las mismas condiciones de temperatura y presión, pesa 339.076 g. ¿Cuál es el porcentaje molar del Ne en la mezcla de gases?

10.115 Se tiene una muestra de gas a −33 °C. Si desea incrementar la velocidad rms por un factor de 2. ¿A qué temperatura se debe calentar el gas?

10.116 Considere los siguientes gases, todos a TPE: Ne, SF_6, N_2, CH_4. ***a***) ¿Cuál gas tiene más probabilidad de desviarse de la suposición de la teoría cinética molecular que dice que no hay fuerzas atractivas ni repulsivas entre las moléculas? ***b***) ¿Cuál tiene un comportamiento más cercano al de un gas ideal? ***c***) ¿Cuál de ellos tiene la raíz de la velocidad molecular cuadrática media más alta a una temperatura dada? ***d***) ¿Cuál de ellos tiene el volumen molecular total más alto en relación con el espacio ocupado por el gas? ***e***) ¿Cuál tiene la energía cinética molecular promedio más alta? ***f***) ¿Cuál de ellos se esparcirá más rápido que el N_2? ***g***) ¿Cuál de ellos tendrá el parámetro b de Van der Waals más grande?

10.117 ¿El efecto de la atracción intermolecular en las propiedades de un gas es más o menos significativo si ***a***) el gas se comprime a un menor volumen a temperatura constante, ***b***) la temperatura del gas se incrementa a volumen constante?

10.118 ¿Cuál de los gases nobles, además del radón, esperaría que se desvíe con más facilidad de su comportamiento ideal? Utilice los datos de densidad en la tabla 7.8 para mostrar la evidencia que sustente su respuesta.

10.119 Resulta que la constante b de Van der Waals es igual a cuatro veces el volumen total realmente ocupado por las moléculas de un mol de gas. Tomando esto en cuenta, calcule la fracción del volumen de un recipiente que en realidad ocupan los átomos de Ar ***a***) a TPE, ***b***) a 100 atm de presión y 0 °C. (Por cuestiones de sencillez, suponga que la ecuación del gas ideal aún funciona).

[10.120] Para la fabricación del amoniaco, principalmente para su uso en fertilizantes, se utilizan grandes cantidades de gas nitrógeno. Suponga que se almacenan 120.00 kg de $N_2(g)$ en un cilindro metálico de 1100.0 L a 280 °C. ***a***) Calcule la presión del gas, suponiendo comportamiento de gas ideal. ***b***) Mediante el uso de los datos en la tabla 10.3, calcule la presión del gas de acuerdo con la ecuación de Van der Waals. ***c***) En las condiciones de este problema, ¿cuál corrección domina, la del volumen finito de las moléculas de gas o la de las interacciones de atracción?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

10.121 El ciclopropano, un gas utilizado con oxígeno como un anestésico general, está compuesto por 85.7% de C y 14.3% de H en masa. ***a***) Si 1.56 g de ciclopropano tienen un volumen de 1.00 L a 0.984 atm y 50.0 °C, ¿cuál es la fórmula molecular del ciclopropano? ***b***) De acuerdo con su fórmula molecular, ¿es de esperar que el ciclopropano se desvíe más o menos que el Ar a

partir del comportamiento de gas ideal a presiones relativamente altas y a temperatura ambiente? Explique su respuesta. ***c***) ¿La efusión del ciclopropano a través de un agujero será mayor que la del metano, CH_4?

[10.122] Considere la reacción de combustión entre 25.0 mL de metanol líquido (densidad = 0.850 g/mL) y 12.5 L de gas oxígeno medido a TPE. Los productos de la reacción son $CO_2(g)$y $H_2O(g)$. Calcule el volumen de H_2O líquido formado si la reacción se completa y se condensa el vapor de agua.

10.123 Un herbicida contiene solamente C, H, N y Cl. La combustión completa de una muestra de 100.0 mg del herbicida con oxígeno en exceso produce 83.16 mL de CO_2 y 73.30 mL de vapor de H_2O a TPE. Un análisis por separado prueba que la muestra contiene además 16.44 mg de Cl. ***a***) Determine la composición porcentual de la sustancia. ***b***) Calcule la fórmula empírica. ***c***) ¿Qué otra información necesitaría conocer acerca de este compuesto para calcular su verdadera fórmula molecular?

10.124 Una muestra de 4.00 g de una mezcla de CaO y BaO se coloca en un recipiente de 1.00 L que contiene gas CO_2 a una presión de 730 torr y una temperatura de 25 °C. El CO_2 reacciona con CaO y BaO, y forma $CaCO_3$ y $BaCO_3$. Al completarse la reacción, la presión del CO_2 restante es de 150 torr. ***a***) Calcule el número de moles de CO_2 que reaccionaron. ***b***) Calcule el porcentaje en masa de CaO en la mezcla.

[10.125] El amoniaco y el cloruro de hidrógeno reaccionan para formar cloruro de amonio sólido:

$$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

Dos matraces de 2.00 L a 25 °C están conectados mediante una llave de paso, como se muestra en la figura. Un matraz contiene 5.00 g de $NH_3(g)$ y el otro contiene 5.00 g de $HCl(g)$. Cuando se abre la llave de paso, los gases reaccionan hasta que uno se consume por completo. ***a***) ¿Qué gas permanecerá en el sistema una vez que la reacción haya terminado? ***b***) ¿Cuál será la presión final del sistema una vez que la reacción haya finalizado? (Ignore el volumen del cloruro de amonio formado). ***c***) ¿Qué masa de cloruro de amonio se formará?



10.126 El recuadro "La química en acción" acerca de las tuberías de la sección 10.5 menciona que el suministro total del gas natural (metano, CH_4) hacia las distintas regiones en Estados Unidos está en el orden de 2.7×10^{12} L por día, medido a TPE. Calcule el cambio total de entalpía para la combustión de esta cantidad de metano. (*Nota:* En realidad menos de esta cantidad de metano hace combustión diariamente. Parte de este gas distribuido pasa a través de otras regiones).

10.127 El dióxido de cloro (ClO_2) gaseoso se utiliza como un agente blanqueador comercial. Blanquea los materiales mediante su oxidación. En el transcurso de estas reacciones, el ClO_2 se reduce a sí mismo. ***a***) ¿Cuál es la estructura de Lewis para el ClO_2? ***b***) ¿Por qué cree que el ClO_2 se reduce con tanta facilidad? ***c***) Cuando una molécula de ClO_2 gana un electrón, se forma el ion clorito, ClO_2^-. Represente la estructura de Lewis para el ClO_2^-. ***d***) Prediga el ángulo de enlace O—Cl—O en el ion ClO_2^-. ***e***) Un método para preparar ClO_2 es mediante la reacción del cloro y el clorito de sodio:

$$Cl_2(g) + 2\,NaClO_2(s) \longrightarrow 2\,ClO_2(g) + 2\,NaCl(s)$$

Si se permite la reacción de 15.0 g de $NaClO_2$ para que reaccione con 2.00 L de gas cloro a una presión de 1.50 atm a 21 °C, ¿cuántos gramos se pueden preparar de ClO_2?

10.128 El gas natural es muy abundante en muchos pozos de petróleo de Oriente Medio. Sin embargo, el costo de transportar el gas hacia los mercados en otras partes del mundo es muy elevado debido a que es necesario licuar el gas, el cual es principalmente metano y, por lo tanto, tiene un punto de ebullición de −164 °C a presión atmosférica. Una estrategia posible es oxidar el metano en metanol, CH_3OH, el cual tiene un punto de ebullición de 65 °C y, por lo tanto, se puede transportar con más facilidad. Suponga que se oxidan a metanol 10.7×10^9 ft^3 de metano a presión atmosférica y 25 °C. ***a***) ¿Qué volumen de metanol se forma si la densidad del CH_3OH es de 0.791 g/mL? ***b***) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las oxidaciones del metano y del metanol a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. Calcule el cambio total de entalpía para la combustión completa de 10.7×10^9 ft^3 de metano descrita anteriormente y para la combustión completa de la cantidad equivalente de metanol, calculada en el inciso *a*. ***c***) Al licuarse el metano, tiene una densidad de 0.466 g/mL; la densidad del metanol a 25 °C es de 0.791 g/mL. Compare el cambio de entalpía con respecto a la combustión de una unidad de volumen de metano líquido y metanol líquido. Desde el punto de vista de la producción de energía, ¿qué sustancia tiene la mayor entalpía de combustión por unidad de volumen?

[10.129] El pentafluoruro de yodo gaseoso, IF_5, se puede preparar mediante la reacción de yodo sólido y gas flúor:

$$I_2(s) + 5\,F_2(g) \longrightarrow 2\,IF_5(g)$$

A un matraz de 5.00 L que contiene 10.0 g de I_2 se le adicionan 10.0 g de F_2, y la reacción procede hasta que uno de los reactivos se consume totalmente. Una vez que la reacción se completa, la temperatura en el matraz es de 125 °C. ***a***) ¿Cuál es la presión parcial del IF_5 en el matraz? ***b***) ¿Cuál es la fracción molar del IF_5 en el matraz? ***c***) Dibuje la estructura de Lewis para el IF_5. ***d***) ¿Cuál es la masa molar de los reactivos y los productos del matraz?

[10.130] Una muestra de 6.53 g de una mezcla de carbonato de magnesio y de carbonato de calcio se trata con ácido clorhídrico en exceso. La reacción que resulta produce 1.72 L de dióxido de carbono gaseoso a 28 °C y 743 torr de presión. ***a***) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones que ocurren entre el ácido clorhídrico y cada componente de la mezcla. ***b***) Calcule el número total de moles de dióxido de carbono que se forma a partir de estas reacciones. ***c***) Suponiendo que las reacciones son completas, calcule el porcentaje en masa de carbonato de magnesio en la mezcla.

A CONTINUACIÓN...

11.1 COMPARACIÓN MOLECULAR DE LOS GASES, LÍQUIDOS Y SÓLIDOS
Comenzaremos con una comparación de los sólidos, líquidos y gases desde una perspectiva molecular. Esta comparación revela los importantes papeles que la temperatura y las *fuerzas intermoleculares* desempeñan cuando se determina el estado físico de una sustancia.

11.2 FUERZAS INTERMOLECULARES
Después se examinarán cuatro fuerzas intermoleculares: *fuerzas de dispersión, fuerzas dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno* y *fuerzas ion-dipolo*.

11.3 ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS
Se establece que la naturaleza y la intensidad de las fuerzas intermoleculares son en gran medida responsables de muchas de las propiedades de los líquidos, incluyendo su *viscosidad* y *tensión superficial*.

11.4 CAMBIOS DE FASE
Se exploran los *cambios de fase*, las transiciones de la materia entre los estados gaseoso, líquido y sólido, y sus energías asociadas.



DEBIDO A QUE LAS HOJAS DE LA PLANTA DE LOTO son altamente repelentes al agua, cualquier gota de esta minimiza el contacto con la superficie de la hoja.

11.5 PRESIÓN DE VAPOR
Estudiaremos el *equilibrio dinámico* que existe entre un líquido y su estado gaseoso, y se introduce la *presión de vapor*.

11.6 DIAGRAMAS DE FASES
Aprenderemos cómo leer los *diagramas de fases*, los cuales son representaciones gráficas de los equilibrios entre las fases gaseosa, líquida y sólida.

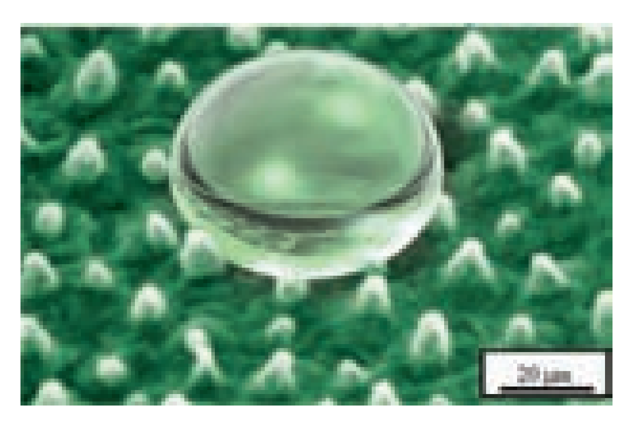
11.7 CRISTALES LÍQUIDOS
Aprenderemos acerca de las sustancias que pasan a una fase cristalina líquida, una fase intermedia entre los estados sólido y líquido. Una sustancia en la fase cristalina líquida tiene algo del orden estructural de un sólido y algo de la libertad de movimiento de un líquido.

LÍQUIDOS Y FUERZAS INTERMOLECULARES

LA PLANTA DE LOTO CRECE en ambientes acuáticos. La superficie de una hoja de loto es altamente repelente al agua, lo que le permite prosperar en ese ambiente. A las superficies con esta propiedad se les conoce como “superhidrofóbicas”. El carácter superhidrofóbico de la hoja de loto le permite flotar en el agua, pero también hace que el agua que cae sobre las hojas forme gotas que ruedan abandonando la planta. Al rodar, las gotas de agua acumulan polvo, así la hoja queda limpia, aun en estanques y lagos fangosos, su hábitat natural. Gracias a sus propiedades de autolimpieza, a la planta de loto se le considera un símbolo de pureza en muchas culturas orientales.

¿Qué fuerzas permiten a la hoja de loto repeler al agua tan eficientemente? Desde hace milenios se conoce la naturaleza autolimpiadora de esta planta; sin embargo, dicha propiedad no fue totalmente entendida sino hasta la década de 1970, cuando al examinar con el microscopio de barrido electrónico las imágenes se observó una tosca y montañosa superficie de la hoja (▶ **FIGURA 11.1**). La superficie rugosa ayuda a minimizar el contacto entre el agua y la hoja.

Otro importante factor que contribuye a la autolimpieza de la planta es el contraste entre la composición molecular de la hoja y la del agua. La hoja está recubierta por moléculas de hidrocarburo unidas mediante fuerzas distintas de aquellas que mantienen



▲ **FIGURA 11.1 Vista microscópica de una gota de agua sobre la superficie de una hoja de loto.**

adheridas a las moléculas de agua. En consecuencia, estas preferentemente se rodean a sí mismas con otras moléculas de agua, por lo que minimizan su contacto con la superficie.

El "efecto loto" ha inspirado a científicos en el diseño de superficies superhidrofóbicas para aplicaciones en ropa repelente al agua y en ventanas con autolimpieza. Para entender el efecto loto y otros fenómenos que implican a líquidos y sólidos, se deben comprender las **fuerzas intermoleculares**, aquellas que existen *entre* las moléculas. Solo comprendiendo la naturaleza e intensidad de estas fuerzas puede entenderse cómo la composición y la estructura de una sustancia se relacionan con sus propiedades físicas en los estados líquido o sólido.

11.1 COMPARACIÓN MOLECULAR DE LOS GASES, LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

En el capítulo 10 aprendimos que las moléculas en un gas están muy separadas y en constante estado de movimiento caótico. Uno de los principios clave de la teoría cinética molecular es la suposición de que pueden despreciarse las interacciones entre las moléculas. (Sección 10.7) Las propiedades de los líquidos y sólidos son muy diferentes de las de los gases, principalmente porque las fuerzas intermoleculares son más intensas en los líquidos y en los sólidos. En la ▼ **TABLA 11.1** se hace una comparación de las propiedades de gases, líquidos y sólidos.

En los líquidos las fuerzas atractivas intermoleculares son lo suficientemente intensas para mantener muy juntas a las partículas. Así, los líquidos son mucho más densos y mucho menos compresibles que los gases. A diferencia de estos, los líquidos tienen un volumen definido, independientemente del tamaño y la forma del recipiente que los contiene. Sin embargo, las fuerzas de atracción en los líquidos no son lo suficientemente intensas para evitar que las partículas se muevan unas con respecto a otras. Entonces, es posible verter cualquier líquido, el cual adoptará la forma del recipiente que ocupa.

En los sólidos, las fuerzas de atracción intermoleculares son lo suficientemente fuertes para mantener muy juntas a las partículas y para fijarlas en su lugar. Los sólidos, al igual que los líquidos, no son muy compresibles porque las partículas tienen poco espacio libre entre ellas. Como las partículas de un sólido o líquido están bastante juntas, comparadas con las de un gas, es frecuente referirse a los sólidos y líquidos como *fases condensadas*. Los sólidos se estudiarán en el capítulo 12. Por ahora es suficiente con saber que las partículas de un sólido no son libres para efectuar un movimiento de largo alcance, lo cual da rigidez a los sólidos.*

TABLA 11.1 • Algunas propiedades características de los estados de la materia

Gas	Adopta tanto el volumen como la forma del recipiente que lo contiene Se expande hasta llenar su contenedor Es compresible Fluye con facilidad La difusión dentro de un gas ocurre con rapidez
Líquido	Adopta la forma de la parte del recipiente que ocupa No se expande para llenar el recipiente Es prácticamente incompresible Fluye con facilidad La difusión dentro de un líquido ocurre lentamente
Sólido	Mantiene su propia forma y volumen No se expande para llenar su recipiente Es prácticamente incompresible No fluye La difusión dentro de un sólido ocurre con extrema lentitud

*En un sólido los átomos pueden vibrar en su posición. Al aumentar la temperatura de un sólido, también se incrementa el movimiento vibracional.

IMAGINE

Para una sustancia dada, ¿esperaría que la densidad de la sustancia en su estado líquido sea más cercana a la densidad en su estado gaseoso o a la que presenta en el estado sólido?

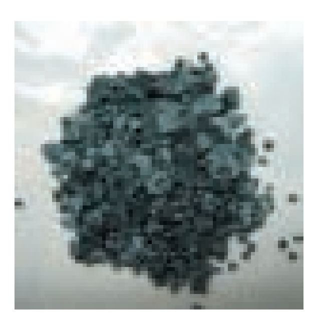
Incremento de la intensidad de las atracciones intermoleculares



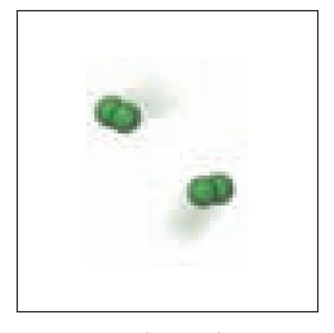
Gas



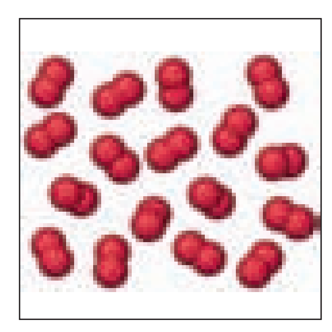
Líquido



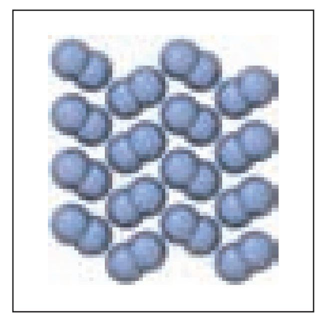
Sólido cristalino



Cloro, Cl_2
Las partículas están separadas; tienen completa libertad de movimiento



Bromo, Br_2
Las partículas se encuentran muy cerca entre sí y están orientadas aleatoriamente; retienen su libertad de movimiento; cambian rápidamente de vecinos



Yodo, I_2
Las partículas están muy juntas formando un arreglo ordenado; las posiciones son esencialmente fijas

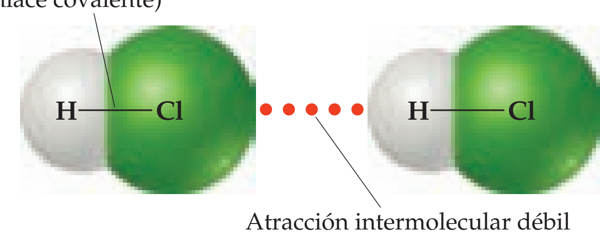
▲ **FIGURA 11.2** **Gases, líquidos y sólidos.** El cloro, el bromo y el yodo están formados por moléculas diatómicas vía enlaces covalentes. Sin embargo, debido a las diferencias en la intensidad de las fuerzas intermoleculares, existen en tres diferentes estados a temperatura ambiente y presión estándar: Cl_2 gaseoso, Br_2 líquido, I_2 sólido.

La ▲ **FIGURA 11.2** compara los tres estados de la materia. *El estado de una sustancia depende en gran medida del equilibrio entre las energías cinéticas de las partículas (átomos, moléculas o iones) y las energías de atracción entre las partículas*. Las energías cinéticas, las cuales dependen de la temperatura, tienden a mantener a las partículas separadas y en movimiento. Las atracciones entre las partículas tienden a mantenerlas juntas. Las sustancias que son gaseosas a temperatura ambiente tienen atracciones entre sus partículas más débiles que las de las líquidas; las sustancias que son líquidas tienen atracciones entre sus partículas más débiles que las de las sólidas. Los diferentes estados de la materia adoptados por los halógenos a temperatura ambiente —el yodo es un sólido, el bromo es un líquido y el cloro es un gas—, es una consecuencia directa de una disminución en la intensidad de las fuerzas intermoleculares conforme analizamos el I_2, el Br_2 y el Cl_2, en ese orden.

Se puede cambiar una sustancia de un estado a otro calentándola o enfriándola, lo que modifica la energía cinética promedio de las partículas. Por ejemplo, el NaCl, un sólido a temperatura ambiente, funde a 1074 K y hierve a 1686 K a 1 atm de presión; y el Cl_2, un gas a temperatura ambiente, licua a 239 K y solidifica a 172 K a 1 atm de presión. Cuando la temperatura de un gas disminuye, la energía cinética promedio de sus partículas también se reduce, permitiendo que las atracciones entre las partículas primero las junten para formar

un líquido, y luego las fijen en su lugar para formar un sólido. Al aumentar la presión de un gas se pueden lograr transformaciones de gas a líquido o sólido, porque la mayor presión junta a las moléculas entre sí, dando más efectividad a las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, el propano (C_3H_8) es un gas a temperatura ambiente y 1 atm de presión, mientras que el gas propano licuado (LP) es un líquido a temperatura ambiente porque está almacenado a presión muy alta.

11.2 FUERZAS INTERMOLECULARES



▲ **FIGURA 11.3 Fuerzas intermolecular e intramolecular.**

Las intensidades de las fuerzas intermoleculares en diferentes sustancias varían en gran medida, pero en general son mucho más débiles que las fuerzas intramoleculares: enlaces iónicos, metálicos o covalentes (◀ **FIGURA 11.3**). Por lo tanto, se requiere menos energía para vaporizar, o evaporar, un líquido o para fundir un sólido, que para romper los enlaces covalentes. Por ejemplo, solo se requieren 16 kJ/mol para superar las atracciones intermoleculares en el HCl líquido y vaporizarlo. En contraste, la energía requerida para romper el enlace covalente en el HCl es de 431 kJ/mol. De este modo, cuando una sustancia molecular como el HCl cambia de sólido a líquido o a gas, las moléculas permanecen intactas.

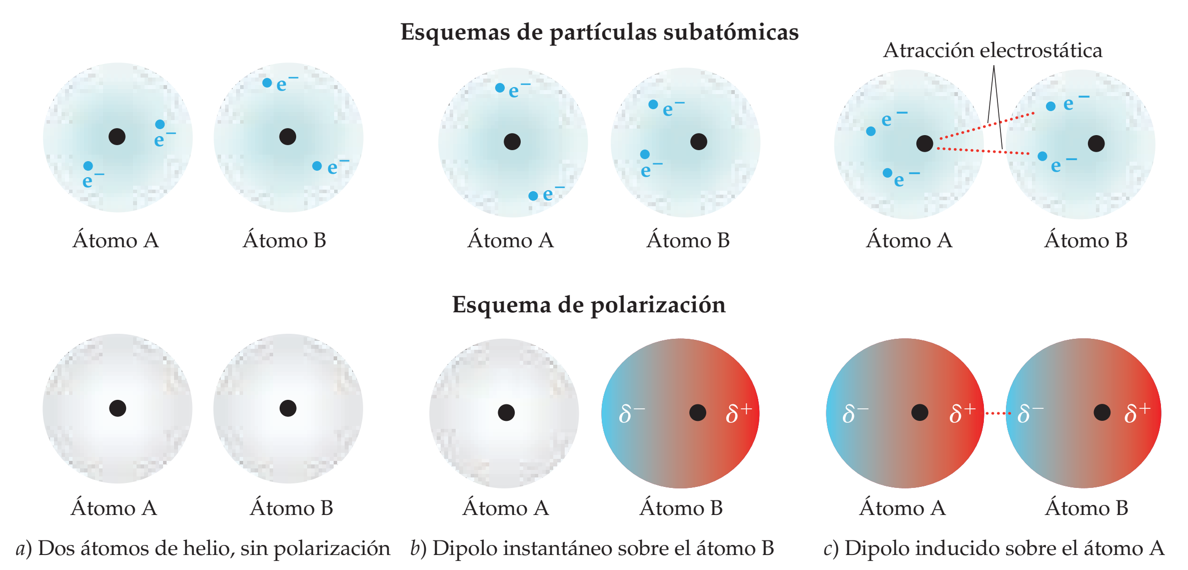
Muchas de las propiedades de los líquidos, incluyendo sus *puntos de ebullición*, reflejan la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Un líquido hierve cuando se forman burbujas de vapor dentro de él. Las moléculas de un líquido deben superar sus fuerzas de atracción para separarse y formar un vapor. Cuanto más intensas sean las fuerzas de atracción, mayor será la temperatura a la que el líquido hierve. Asimismo, los *puntos de fusión* de los sólidos aumentan conforme crecen las intensidades de las fuerzas intermoleculares. Como se muestra en la ▼ **TABLA 11.2**, los puntos de fusión y de ebullición de sustancias donde las partículas se mantienen unidas por enlaces químicos tienden a ser mucho más altos que en aquellas sustancias donde las partículas están unidas por fuerzas intermoleculares.

En las moléculas eléctricamente neutras existen tres tipos de atracciones intermoleculares: fuerzas de dispersión, atracciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno. Las dos primeras se conocen en conjunto como *fuerzas de Van der Waals*, en honor a Johannes van der Waals, quien desarrolló la ecuación para predecir la desviación de los gases del comportamiento ideal. ∞ (Sección 10.9) Otro tipo de fuerza atractiva, la fuerza ion-dipolo, es importante en las disoluciones.

Todas estas interacciones intermoleculares son electrostáticas, e implican atracciones entre especies positivas y negativas, muy semejantes a los enlaces iónicos. ∞ (Sección 8.2) ¿Entonces por qué las fuerzas intermoleculares son mucho más débiles que los enlaces iónicos? Recuerde que en la ecuación 8.4 las interacciones electrostáticas son más intensas conforme aumentan las magnitudes de las cargas, y más débiles al incrementarse la distancia entre las cargas. En general, las cargas responsables de las fuerzas intermoleculares son mucho menores que las cargas en los compuestos iónicos. Por ejemplo, a partir de su momento dipolar, es posible estimar cargas de $+0.178$ y -0.178 para los extremos de hidrógeno y cloro de la molécula de HCl (véase el ejemplo resuelto 8.5). Además, es frecuente que las distancias entre las moléculas sean mayores que las distancias entre los átomos unidos mediante enlaces químicos.

TABLA 11.2 • Puntos de fusión y de ebullición de sustancias representativas

Fuerza que une a las partículas	Sustancia	Punto de fusión (K)	Punto de ebullición (K)
Enlaces químicos			
Enlaces covalentes	Diamante (C)	3800	4300
Enlaces metálicos	Berilio (Be)	1560	2742
Enlaces iónicos	Fluoruro de litio (LiF)	1118	1949
Fuerzas intermoleculares			
Fuerza de dispersión	Nitrógeno (N_2)	63	77
Fuerza dipolo-dipolo	Cloruro de hidrógeno (HCl)	158	188
Fuerza de enlace de hidrógeno	Fluoruro de hidrógeno (HF)	190	293



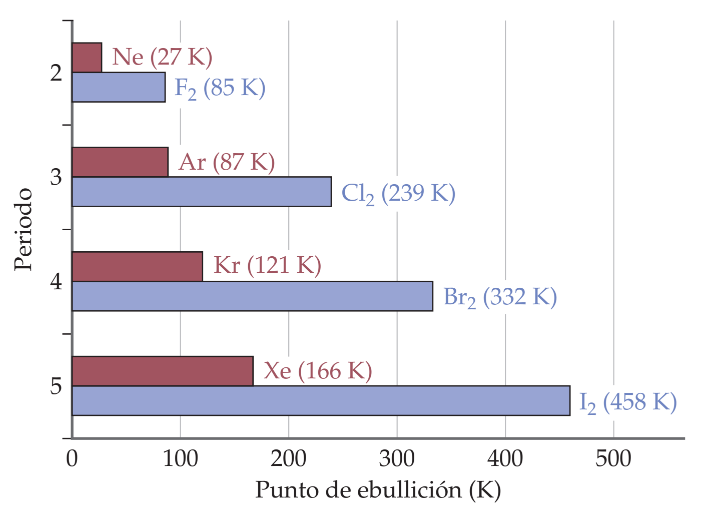
▲ **FIGURA 11.4** **Fuerzas de dispersión.** "Instantáneas" de la distribución de carga en un par de átomos de helio en tres instantes.

Fuerzas de dispersión

Podría pensarse que no hay interacciones electrostáticas entre átomos y/o moléculas no polares, eléctricamente neutras. Sin embargo, deben existir algunos tipos de interacciones de atracción porque los gases no polares, como el helio, el argón y el nitrógeno, pueden licuarse. Fritz London, un físico germano-estadounidense, fue el primero en proponer el origen de esta atracción en 1930. London observó que el movimiento de los electrones en un átomo o en una molécula puede crear un momento dipolar *instantáneo* o momentáneo.

Por ejemplo, en un conjunto de átomos de helio, la distribución *promedio* de los electrones alrededor de cada núcleo es esféricamente simétrica, como se muestra en la ▲ **FIGURA 11.4***a*). Los átomos son no polares y carecen de un momento dipolar permanente. Sin embargo, la distribución *instantánea* de los electrones puede ser diferente de la distribución promedio. Si pudiéramos congelar el movimiento de los electrones de un átomo de helio en un instante dado, ambos electrones podrían estar en un lado del núcleo. Entonces, en ese instante, el átomo tendría un momento dipolar instantáneo, como se observa en la Figura 11.4*b*). Los movimientos de los electrones de un átomo influyen en los movimientos de electrones de sus átomos cercanos. El dipolo instantáneo de un átomo puede inducir un dipolo temporal en un átomo adyacente, ocasionando que los átomos se atraigan, como se muestra en la Figura 11.4*c*). Esta interacción de atracción se conoce como **fuerza de dispersión** (o *fuerza de dispersión de London*), y solo es significativa cuando las moléculas están muy cercanas entre sí.

La intensidad de la fuerza de dispersión depende de la facilidad con que la distribución de carga de una molécula pueda distorsionarse para inducir un dipolo momentáneo. La facilidad con que la distribución de carga se distorsiona se conoce como **polarizabilidad** de la molécula. Podemos pensar en la polarizabilidad de una molécula como una medida de la "maleabilidad" de su nube de electrones: a mayor polarizabilidad, es más fácil distorsionar su nube de electrones y generar un dipolo instantáneo. Por lo tanto, las moléculas más polarizables tienen mayores fuerzas de dispersión.

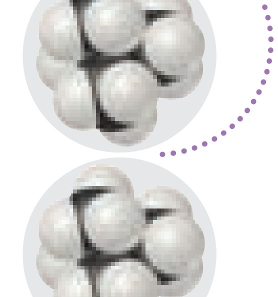


▲ **FIGURA 11.5** **Puntos de ebullición de los halógenos y los gases nobles.** La gráfica muestra cómo los puntos de ebullición se incrementan conforme crece la masa molecular por el aumento de las fuerzas de dispersión.

En general, la polarizabilidad se incrementa al crecer el número de electrones en un átomo o una molécula. Por lo tanto, la intensidad de las fuerzas de dispersión tiende a aumentar con el tamaño atómico o molecular. Como el tamaño molecular y la masa en general son paralelos entre sí, *las fuerzas de dispersión tienden a incrementar su intensidad cuando aumenta la masa molecular*. Esto se constata en los puntos de ebullición de los halógenos y los gases nobles (► **FIGURA 11.5**), donde las fuerzas de dispersión son las



n-pentano (C_5H_{12})
pe = 309.4 K



Neopentano (C_5H_{12})
pe = 282.7 K

▲ **FIGURA 11.6 La forma molecular afecta las atracciones intermoleculares.** Las moléculas del *n*-pentano tienen más contacto entre sí que las moléculas del neopentano. Por lo tanto, el *n*-pentano tiene fuerzas de atracción intermoleculares más intensas y un punto más alto de ebullición.

únicas fuerzas intermoleculares en acción. En ambas familias, la masa molecular aumenta al descender por la tabla periódica. Las elevadas masas moleculares implican fuerzas de dispersión más intensas, lo que, a la vez, conduce a elevados puntos de ebullición.

PIÉNSELO UN POCO

Clasifique las sustancias CCl_4, CBr_4 y CH_4 en orden creciente del punto de ebullición.

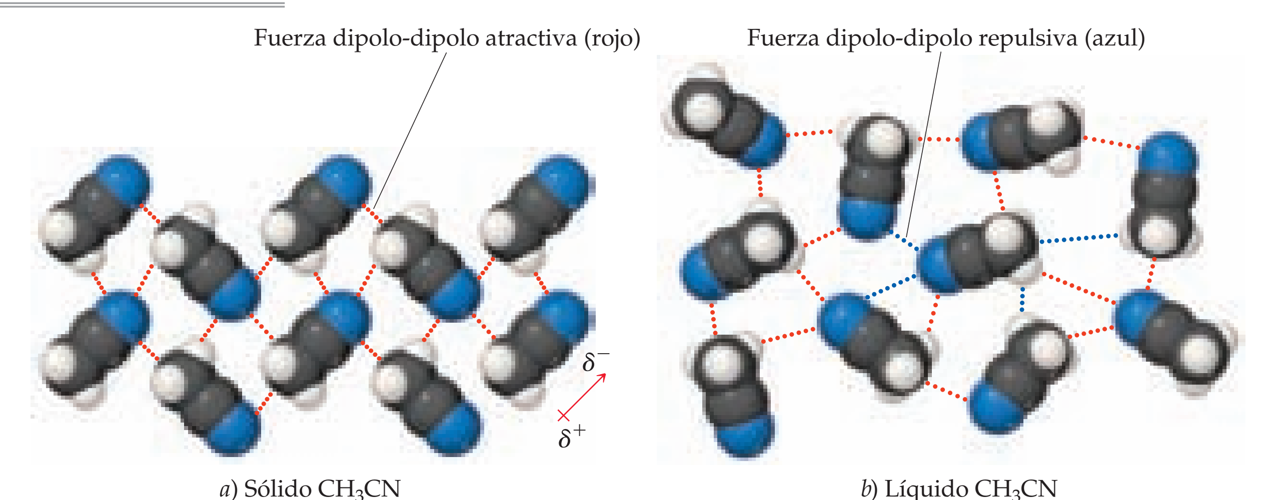
La forma molecular también influye en las magnitudes de las fuerzas de dispersión. Por ejemplo, el *n*-pentano* y el neopentano (◀ **FIGURA 11.6**) tienen la misma fórmula molecular (C_5H_{12}), aunque el punto de ebullición del *n*-pentano es 27 K mayor que el del neopentano. La diferencia puede atribuirse a las distintas formas de las dos moléculas. La atracción intermolecular es mayor en el *n*-pentano porque sus moléculas pueden entrar en contacto en toda la extensión de la molécula, que es larga y de forma casi cilíndrica. Entre las moléculas del neopentano hay menos contacto debido a que son más compactas y casi esféricas.

Fuerzas dipolo-dipolo

La presencia de un momento dipolar permanente en las moléculas polares da origen a las **fuerzas dipolo-dipolo**. Estas fuerzas se originan de las atracciones electrostáticas entre el extremo parcialmente positivo de una molécula y el extremo parcialmente negativo de una molécula vecina. También pueden ocurrir repulsiones cuando los extremos positivos (o negativos) de dos moléculas están muy cercanos. Las fuerzas dipolo-dipolo son efectivas solo cuando las moléculas tienen mutua cercanía.

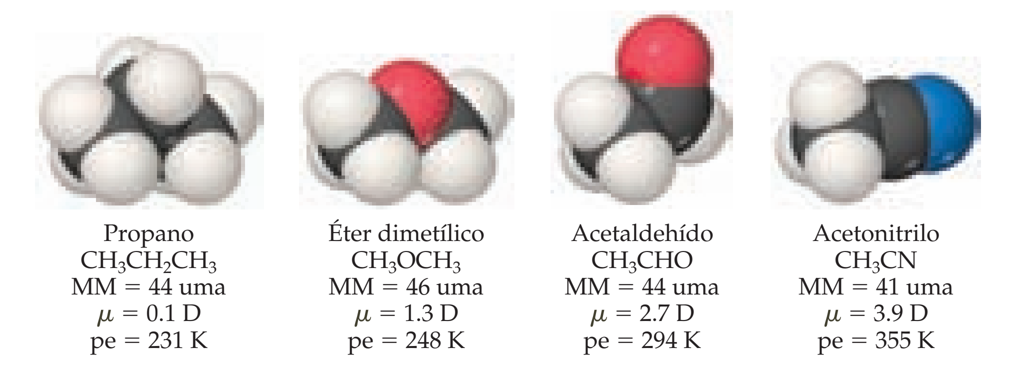
Para observar el efecto de las fuerzas dipolo-dipolo se pueden comparar los puntos de ebullición de dos compuestos con similar masa molecular (MM): acetonitrilo (CH_3CN, MM 41 uma, pe 355 K) y propano ($CH_3CH_2CH_3$, MM 44 uma, pe 231 K). El acetonitrilo es una molécula polar, con un momento dipolar de 3.9 D, así que existen fuerzas dipolo-dipolo. Sin embargo, el propano es esencialmente no polar, implicando la ausencia de fuerzas dipolo-dipolo. Puesto que el acetonitrilo y el propano tienen masas moleculares semejantes, entonces las fuerzas de dispersión son similares para estas dos moléculas. Por lo tanto, el alto punto de ebullición del acetonitrilo puede atribuirse a las fuerzas dipolo-dipolo.

Para comprender mejor estas fuerzas, considere cómo las moléculas de CH_3CN se juntan entre sí en los estados sólido y líquido. En el sólido [▼ **FIGURA 11.7*a***)], las moléculas se estructuran con el extremo del nitrógeno negativamente cargado de cada molécula cercano a los extremos de CH_3 positivamente cargados de sus vecinos. En el líquido [figura 11.7*b*)], las moléculas son libres para moverse entre sí, y su arreglo queda desordenado. Esto significa



▲ **FIGURA 11.7 Interacciones dipolo-dipolo.** Las interacciones dipolo-dipolo en *a*) CH_3CN cristalino y *b*) CH_3CN líquido.

*La *n* del *n*-pentano es una abreviatura de la palabra *normal*. En un hidrocarburo normal, los átomos de carbono están acomodados en una cadena recta. ∞ (Sección 2.9)



◀ **FIGURA 11.8 Masas moleculares, momentos dipolares y puntos de ebullición de varias sustancias orgánicas simples.**

que, en cualquier instante dado, están presentes las interacciones dipolo-dipolo atractivas y repulsivas. Sin embargo, no solo existen más interacciones atractivas que repulsivas, sino que también hay moléculas atrayéndose entre sí que pasan más tiempo cerca una de otra, que dos que se repelen. El efecto global es una atracción neta lo suficientemente fuerte para mantener unidas a las moléculas en el CH_3CN líquido y así evitar que se separen para formar un gas.

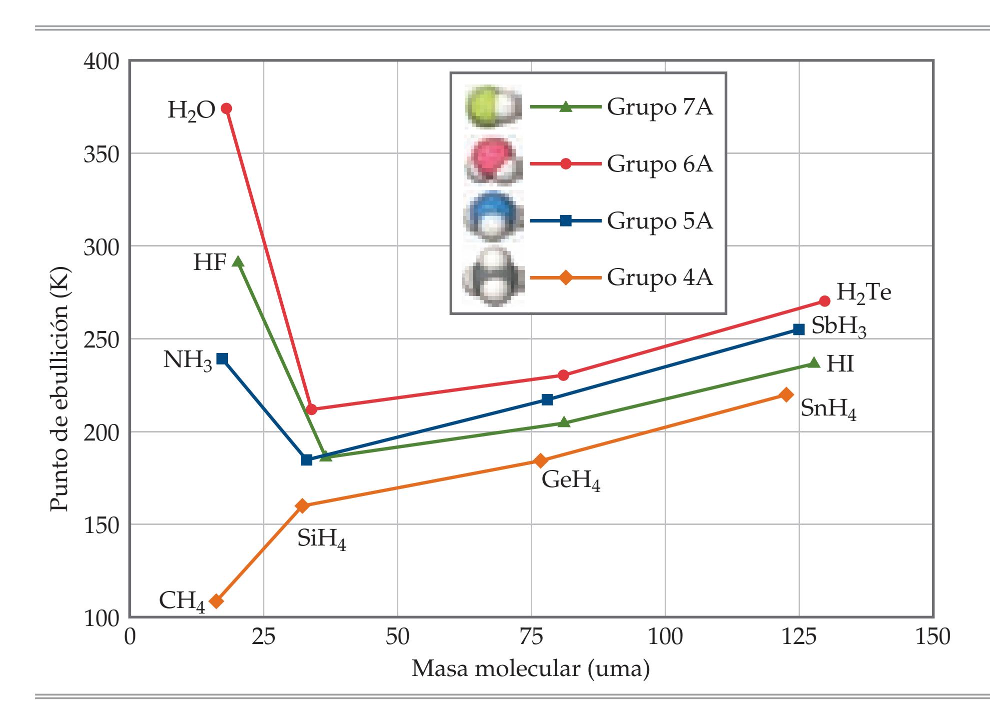
Para moléculas de masa y tamaño aproximadamente iguales, la intensidad de las atracciones intermoleculares aumenta cuando crece la polaridad. En la ▲ **FIGURA 11.8** se observa esta tendencia. Observe cómo se incrementa el punto de ebullición conforme aumenta el momento dipolar.

Enlace de hidrógeno

La ▼ **FIGURA 11.9** muestra los puntos de ebullición de los compuestos binarios que se forman entre el hidrógeno y los elementos de los grupos 4A a 7A. Los puntos de ebullición de los compuestos que contienen elementos del grupo 4A (del CH_4 al SnH_4, todos no polares) se incrementan sistemáticamente al descender por el grupo. Esta es la tendencia esperada porque, en general, la polarizabilidad y, por lo tanto, las fuerzas de dispersión aumentan al crecer la masa molecular. Los tres miembros más pesados de los grupos 5A, 6A y 7A siguen la misma tendencia, pero los compuestos NH_3, H_2O y HF tienen puntos de ebullición mucho más altos de lo esperado. En efecto, estos tres compuestos tienen muchas otras características que los

IMAGINE

¿Por qué el punto de ebullición del SnH_4 es más alto que el del CH_4?



◀ **FIGURA 11.9 Puntos de ebullición de los hidruros covalentes de los elementos en los grupos 4A a 7A como una función de la masa molecular.**

IMAGINE

Para formar un enlace de hidrógeno, ¿qué debe tener el átomo no hidrogénico (N, O o F) implicado en el enlace?

Enlace covalente, *intra*molecular

Enlace de hidrógeno, *inter*molecular

▲ **FIGURA 11.10** **Enlace de hidrógeno.**

distinguen de otras sustancias de masa molecular y polaridad similares. Por ejemplo, el agua tiene un punto de fusión elevado, un calor específico alto y un calor de vaporización elevado. Cada una de estas propiedades indica que las fuerzas intermoleculares son anormalmente intensas.

Las fuertes atracciones intermoleculares en HF, H_2O y NH_3 resultan de los enlaces de hidrógeno. El **enlace de hidrógeno** *es un tipo especial de atracción intermolecular entre el átomo de hidrógeno en un enlace polar (particularmente H—F, H—O y H—N) y un par de electrones de no enlace de un ion o átomo pequeño electronegativo cercano, usualmente de F, O o N (en otra molécula)*. Por ejemplo, un enlace de hidrógeno existe entre el átomo de H de una molécula de HF y el átomo de F de una molécula adyacente de HF, como se muestra en la ◀ **FIGURA 11.10** junto con varios ejemplos adicionales.

Los enlaces de hidrógeno pueden considerarse como un tipo de atracción dipolo-dipolo. Debido a que N, O y F son muy electronegativos, un enlace entre el hidrógeno y cualquiera de estos tres elementos es muy polar, con el hidrógeno en el extremo positivo (recuerde que el + a la derecha del símbolo dipolar representa el extremo positivo del dipolo):

N—H   O—H   F—H

El átomo de hidrógeno no tiene electrones internos. Así, el lado positivo del dipolo de enlace tiene la carga concentrada del núcleo de hidrógeno. Esta carga positiva es atraída hacia la carga negativa del átomo electronegativo de una molécula cercana. Como el hidrógeno es deficiente en electrones, y es muy pequeño, puede acercarse mucho a un átomo electronegativo e interactuar fuertemente con él.

EJERCICIO RESUELTO 11.1 **Identificación de sustancias que pueden formar enlaces de hidrógeno**

¿En cuál de estas sustancias es probable que un enlace de hidrógeno desempeñe un papel importante al determinar sus propiedades físicas: metano (CH_4), hidracina (H_2NNH_2), fluoruro de metilo (CH_3F) o sulfuro de hidrógeno (H_2S)?

SOLUCIÓN

Análisis Se proporcionan las fórmulas químicas de cuatro compuestos y se pide predecir si estos pueden participar en un enlace de hidrógeno. Todos estos compuestos contienen H, pero el enlace de hidrógeno generalmente se presenta solo cuando el hidrógeno se enlaza covalentemente con el N, O o F.

Estrategia Se analiza cada fórmula para ver si contiene N, O o F directamente unido al H. También debe haber un par de electrones de no enlace de un átomo electronegativo (usualmente N, O o F) de una molécula cercana, lo cual puede descubrirse representando la estructura de Lewis para la molécula.

Solución El criterio mencionado elimina al CH_4 y al H_2S, los cuales no tienen al H enlazado al N, O o F. También se elimina al CH_3F, cuya estructura de Lewis muestra un átomo central de C, rodeado por tres átomos de H y un átomo de F. (El carbono siempre forma cuatro enlaces, mientras que el hidrógeno y el flúor forman uno cada uno). Como la molécula contiene un enlace C—F y no uno H—F, no forma enlaces de hidrógeno. Sin embargo, en la molécula H_2NNH_2 se encuentran enlaces N—H, y la estructura de Lewis muestra un par de electrones de no enlace en cada átomo de N, lo que expresa que los enlaces de hidrógeno pueden existir entre las moléculas:

Comprobación Aunque en general es posible identificar las sustancias que participan en un enlace de hidrógeno con base en su contenido de N, O o F enlazado covalentemente al H, representar la estructura de Lewis para la interacción ofrece una forma de comprobar la predicción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿En cuáles de estas sustancias es muy posible apreciar un enlace de hidrógeno? Cloruro de metileno (CH_2Cl_2), fosfina (PH_3), peróxido de hidrógeno (HOOH), acetona (CH_3COCH_3).

Respuesta: HOOH



Calvin and Hobbes © Watterson, Dist. por Universal Press Syndicate. Reimpresión autorizada. Todos los derechos reservados.

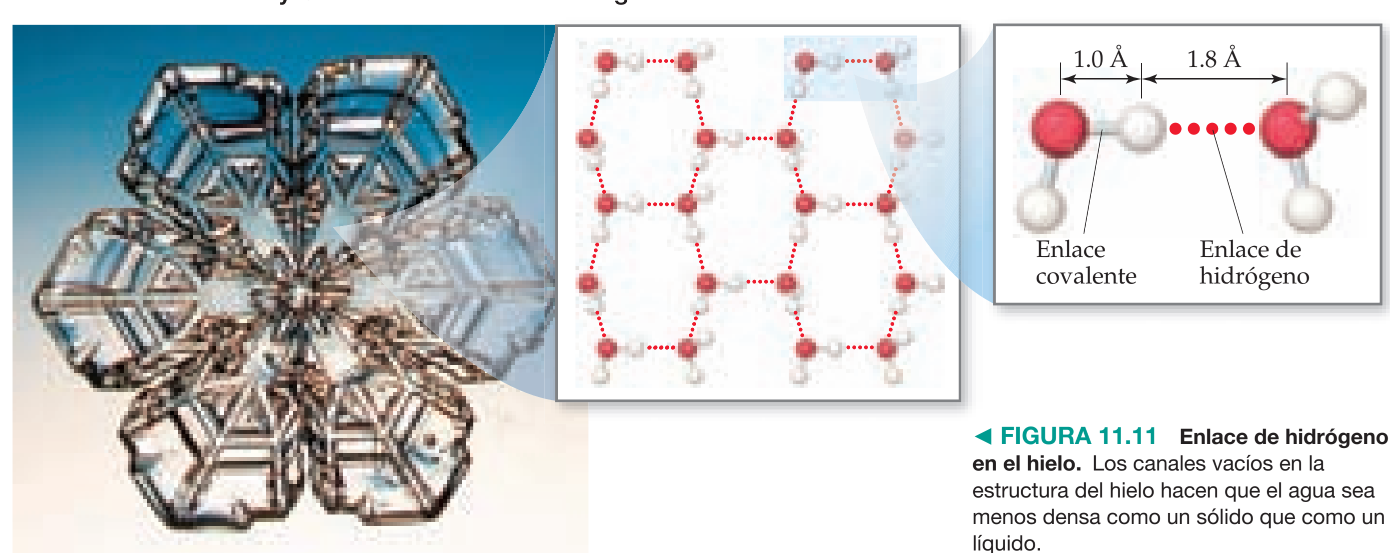
Las energías de los enlaces de hidrógeno varían de 5 kJ/mol a 25 kJ/mol aproximadamente, aunque hay ejemplos aislados de energías de enlace de hidrógeno que se acercan a los 100 kJ/mol. Así, los enlaces de hidrógeno son en general más débiles que los enlaces covalentes, los cuales tienen entalpías de enlace de 150-1100 kJ/mol (véase la tabla 8.4). No obstante, como los enlaces de hidrógeno son más fuertes que las fuerzas dipolo-dipolo o fuerzas de dispersión, desempeñan funciones importantes en muchos sistemas químicos, incluyendo aquellos de relevancia biológica. Por ejemplo, los enlaces de hidrógeno ayudan a estabilizar las estructuras de las proteínas y también son responsables de la forma en que el ADN transmite la información genética.

Una consecuencia notable del enlace de hidrógeno se observa al comparar las densidades del agua líquida y el hielo. En la mayoría de las sustancias, las moléculas del sólido están empacadas de forma más densa que las del líquido, haciendo que la fase sólida sea más densa que la líquida. En cambio, la densidad del hielo a 0 °C (0.917 g/mL) es menor que la del agua líquida a 0 °C (1.00 g/mL), así que el hielo flota en el agua líquida.

La densidad más baja del hielo puede comprenderse en términos de los enlaces de hidrógeno. En el hielo, las moléculas del H_2O adoptan un arreglo abierto y ordenado, como muestra la ▼ **FIGURA 11.11**. Este arreglo optimiza los enlaces de hidrógeno entre las moléculas, donde cada molécula de H_2O forma un enlace de hidrógeno con otras cuatro moléculas de H_2O vecinas. Sin embargo, estos enlaces de hidrógeno crean las cavidades en la imagen intermedia de la figura 11.11. Cuando el hielo se derrite, los movimientos de las moléculas ocasionan el colapso de la estructura. Los enlaces de hidrógeno en el líquido son más aleatorios que en el

IMAGINE

¿Cuál es el ángulo aproximado del enlace H—O····H en el hielo, donde H—O es el enlace covalente y O····H es el enlace de hidrógeno?



◀ **FIGURA 11.11 Enlace de hidrógeno en el hielo.** Los canales vacíos en la estructura del hielo hacen que el agua sea menos densa como un sólido que como un líquido.



▲ **FIGURA 11.12 Expansión del agua al congelarse.**

sólido, pero son lo suficientemente fuertes para mantener a las moléculas bastante unidas. Como consecuencia, el agua líquida tiene una estructura más densa que el hielo, implicando que una masa dada de agua ocupa un volumen más pequeño que la misma masa de hielo.

La expansión del agua cuando se congela (◄ **FIGURA 11.12**) es responsable de muchos fenómenos. Hace que los icebergs floten y que las tuberías se fracturen en los climas fríos. La densidad más baja del hielo, comparada con la del agua líquida, afecta en gran medida la vida sobre la Tierra. Debido a que el hielo flota, cubre la superficie del agua cuando un lago se congela en un clima frío, por lo que aísla el agua del fondo. Si el hielo fuera más denso que el agua, el hielo formado en la superficie del lago se hundiría hasta el fondo y el lago se congelaría por completo. La mayor parte de la vida acuática no podría sobrevivir en tales condiciones.

Fuerzas ion-dipolo

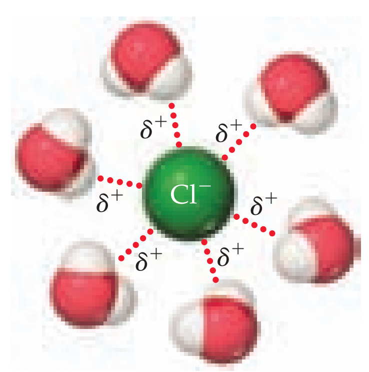
Una **fuerza ion-dipolo** existe entre un ion y una molécula polar (▼ **FIGURA 11.13**). Los cationes son atraídos hacia el extremo negativo de un dipolo, mientras que los aniones son atraídos hacia el extremo positivo. La magnitud de la atracción crece cuando la carga iónica o la magnitud del momento dipolar aumentan. Las fuerzas ion-dipolo son especialmente importantes para las disoluciones de sustancias iónicas en líquidos polares, como una disolución de NaCl en agua. (Sección 4.1)

PIÉNSELO UN POCO

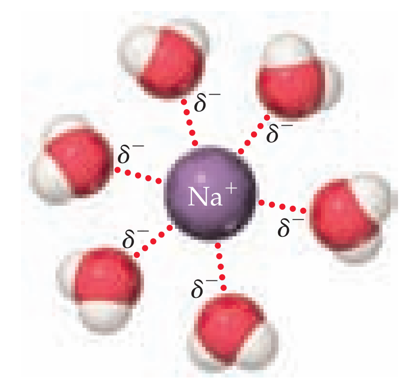
¿En cuál de las siguientes mezclas espera encontrar fuerzas ion-dipolo: CH_3OH en agua o $Ca(NO_3)_2$ en agua?

Comparación de fuerzas intermoleculares

Es posible identificar las fuerzas intermoleculares que operan en una sustancia si se consideran su composición y estructura. *Las fuerzas de dispersión están presentes en todas las sustancias.* La intensidad de estas atracciones aumenta cuando se incrementa la masa molecular, y depende de las formas moleculares. Las fuerzas dipolo-dipolo en las moléculas polares también son operativas, pero usualmente estas fuerzas tienen una menor contribución a la atracción intermolecular total que las fuerzas de dispersión. Por ejemplo, se estima que en el HCl líquido las fuerzas de dispersión corresponden al 80% de la atracción total entre las moléculas, y el resto se debe a las atracciones dipolo-dipolo. Los enlaces de hidrógeno, cuando están presentes, realizan una importante contribución a la interacción intermolecular total. En general, las energías asociadas con las fuerzas de dispersión y las fuerzas dipolo-dipolo están en el intervalo de 2−10 kJ/mol, mientras que las energías de los enlaces de hidrógeno se encuentran en el intervalo de 5−25 kJ/mol. Las atracciones ion-dipolo dan lugar a energías de aproximadamente 15 kJ/mol. Todas estas interacciones son considerablemente más débiles que los enlaces covalentes y iónicos, los cuales tienen energías en el rango de cientos de kilojoules por mol.

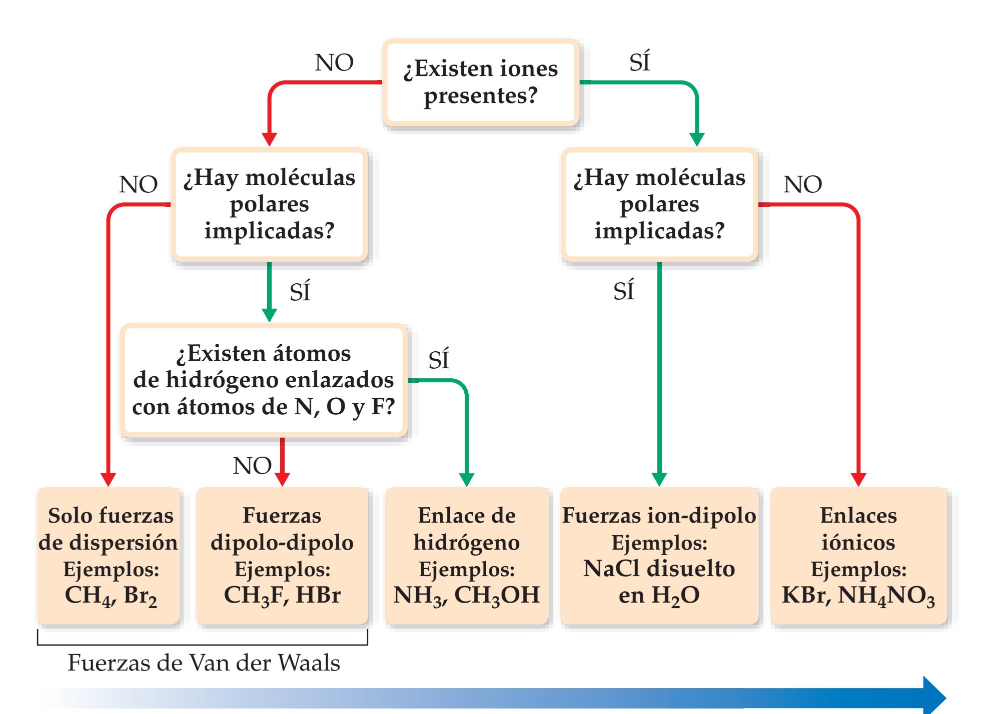


Los extremos positivos de las moléculas polares están orientados hacia el anión cargado negativamente



Los extremos negativos de las moléculas polares están orientados hacia el catión cargado positivamente

► **FIGURA 11.13 Fuerzas ion-dipolo.**



◀ **FIGURA 11.14 Diagrama de flujo para determinar fuerzas intermoleculares.** Múltiples tipos de fuerzas intermoleculares pueden estar en acción en una sustancia o en una mezcla. En particular, las fuerzas de dispersión se presentan en todas las sustancias.

Cuando compare las intensidades relativas de las atracciones intermoleculares, considere las siguientes generalizaciones:

1. Cuando las moléculas de dos sustancias tienen masas moleculares y formas comparables, las fuerzas de dispersión son aproximadamente iguales en ambas sustancias. Las diferencias en las magnitudes de las fuerzas intermoleculares se deben a las diferencias en las intensidades de las atracciones dipolo-dipolo. Las fuerzas intermoleculares se vuelven más intensas conforme aumenta la polaridad de la molécula; y aquellas moléculas capaces de tener un enlace de hidrógeno tienen las interacciones más intensas.
2. Cuando las moléculas de dos sustancias difieren mucho en sus masas moleculares, las fuerzas de dispersión tienden a determinar cuál sustancia posee las atracciones intermoleculares más fuertes. En general, las fuerzas atractivas intermoleculares son más intensas en la sustancia con gran masa molecular.

La ▲ **FIGURA 11.14** presenta un método sistemático para identificar las fuerzas intermoleculares en un sistema particular.

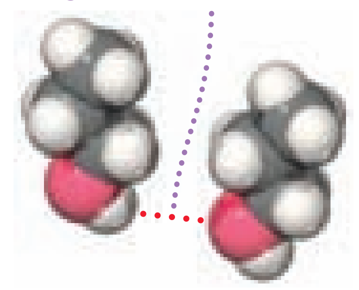
Es importante entender que los efectos de todas estas atracciones son aditivos. Por ejemplo, el ácido acético, CH_3COOH, y el 1-propanol, CH_3CH_2OH, tienen la misma masa molecular, 60 uma, y ambos pueden formar un enlace de hidrógeno. Sin embargo, un par de moléculas de ácido acético puede formar dos enlaces de hidrógeno, mientras que un par de moléculas de 1-propanol solo puede formar un enlace (▶ **FIGURA 11.15**). Por lo tanto, es más elevado el punto de ebullición del ácido acético. Estos efectos son importantes, especialmente para moléculas polares muy grandes como las proteínas, las cuales tienen múltiples dipolos sobre sus superficies. Estas moléculas se pueden mantener unidas en disolución en un grado sorprendentemente alto debido a la presencia de múltiples atracciones dipolo-dipolo.

Cada molécula puede formar dos enlaces de hidrógeno con una molécula vecina



Ácido acético, CH_3COOH
MM = 60 uma
pe = 391 K

Cada molécula puede formar un enlace de hidrógeno con una molécula vecina



1-propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$
MM = 60 uma
pe = 370 K

▲ **FIGURA 11.15 Enlace de hidrógeno en el ácido acético y en el 1-propanol.** Cuanto mayor sea el número de posibles enlaces de hidrógeno, más apretadas estarán las moléculas al mantenerse unidas; por lo tanto, es más alto el punto de ebullición.

EJERCICIO RESUELTO 11.2 Predicción de los tipos y las intensidades relativas de las atracciones intermoleculares

Clasifique las sustancias $BaCl_2$, H_2, CO, HF y Ne en orden creciente del punto de ebullición.

SOLUCIÓN

Análisis Es necesario calcular las fuerzas intermoleculares en estas sustancias y emplear esa información para determinar los puntos de ebullición relativos.

Estrategia El punto de ebullición depende en parte de las fuerzas de atracción en cada sustancia. Se necesita ordenarlas de acuerdo con las intensidades relativas de los diferentes tipos de atracciones intermoleculares.

Solución Las fuerzas de atracción son más intensas en las sustancias iónicas que en las moleculares, por lo que el $BaCl_2$ debería tener el punto de ebullición más elevado. Las fuerzas intermoleculares de las sustancias restantes dependen de la masa molecular, la polaridad y los enlaces de hidrógeno. Las masas moleculares son H_2 (2), CO (28), HF (20) y Ne (20). El punto de ebullición del H_2 debería ser el más bajo porque es no polar y tiene la menor masa molecular. Las masas moleculares del CO, HF y Ne son similares. Sin embargo, como el HF puede unirse por un enlace de hidrógeno, debería tener el punto de ebullición más elevado de los tres. Después está el CO, el cual es ligeramente polar y tiene la masa molecular más elevada. Por último, el Ne, que es no polar, debería tener el punto de ebullición más bajo de estos tres. Por lo tanto, el orden predicho de los puntos de ebullición es

$$H_2 < Ne < CO < HF < BaCl_2$$

Comprobación Los puntos de ebullición reportados en la literatura son H_2 (20 K), Ne (27 K), CO (83 K), HF (293 K) y $BaCl_2$ (1813 K), en concordancia con nuestras predicciones.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) Identifique las atracciones intermoleculares presentes en las siguientes sustancias y ***b***) seleccione la sustancia con el punto de ebullición más elevado: CH_3CH_3, CH_3OH y CH_3CH_2OH.
Respuestas: ***a***) CH_3CH_3 solo tiene fuerzas de dispersión, mientras que las otras dos sustancias tienen tanto fuerzas de dispersión como enlaces de hidrógeno, ***b***) CH_3CH_2OH

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Líquidos iónicos

Las intensas atracciones electrostáticas entre cationes y aniones son responsables de que la mayoría de los compuestos iónicos sean sólidos a temperatura ambiente, con altos puntos de fusión y de ebullición. Sin embargo, el punto de fusión de un compuesto iónico puede ser bajo si las cargas iónicas no son muy grandes y la distancia catión-anión es lo suficientemente amplia. Por ejemplo, el punto de fusión del NH_4NO_3, donde el catión y el anión son iones poliatómicos grandes, es de 170 °C. Si el catión amonio se reemplaza por el catión etilamonio, que es mucho más grande, $CH_3CH_2NH_3^+$, entonces el punto de fusión desciende a 12 °C, ¡ocasionando que el nitrato de etilamonio sea líquido a temperatura ambiente! El nitrato de etilamonio es un ejemplo de un *líquido iónico*: una sal que es un líquido a temperatura ambiente.

El $CH_3CH_2NH_3^+$ no solo es más grande que el NH_4^+, también es menos simétrico. En general, cuanto más grandes e irregulares (en configuración) sean los iones en una sustancia iónica, existen más oportunidades de formar un líquido iónico. Aunque muchos cationes forman líquidos iónicos, uno de los más conocidos es el catión 1-butil-3-metilimidazolio ($bmim^+$, ▼ **FIGURA 11.16** y la ▶ **TABLA 11.3**), el cual tiene dos ramas de diferente longitud saliendo de un anillo central de cinco átomos. Esta característica le da al $bmim^+$ una configuración irregular, lo cual dificulta que las moléculas puedan empacarse en un sólido.

TABLA 11.3 • Punto de fusión y temperatura de descomposición de cuatro sales de 1-butil-3-metilimidazolio ($bmim^+$)

Catión	Anión	Punto de ebullición (°C)	Temperatura de descomposición (°C)
$bmim^+$	Cl^-	41	254
$bmim^+$	I^-	−72	265
$bmim^+$	PF_6^-	10	349
$bmim^+$	BF_4^-	−81	403

Los aniones comunes encontrados en líquidos iónicos incluyen al PF_6^-, BF_4^- y los iones haluros.

Los líquidos iónicos tienen propiedades que son atractivas en diversas aplicaciones. A diferencia de la mayoría de los líquidos moleculares, estos tienden a tener una muy baja presión de vapor. Como son no volátiles (es decir, no se evaporan), tienden a ser inflamables y permanecen en estado líquido a temperaturas superiores a 673 K. La mayoría de las sustancias moleculares son líquidas solo a temperaturas mucho más bajas, por ejemplo, a 373 K o menos en muchos casos (véase la tabla 11.2). Son buenos disolventes en un amplio rango de sustancias inorgánicas, orgánicas y poliméricas; los líquidos iónicos pueden emplearse en una variedad de reacciones y separaciones. Estas propiedades los hacen atractivos como reemplazos para disolventes orgánicos volátiles en muchos procesos industriales. Respecto a los tradicionales disolventes orgánicos, los líquidos iónicos ofrecen la promesa de volúmenes reducidos y un manejo más seguro, además de una reutilización más fácil. Por estas y otras razones, existe considerable interés sobre los prometedores líquidos iónicos para reducir el impacto ambiental de los procesos químicos industriales.

Catión 1-butil-3-metilimidazolio ($bmim^+$)   Anión PF_6^- Anión BF_4^-

▲ **FIGURA 11.16 Iones representativos encontrados en líquidos iónicos.**

EJERCICIOS RELACIONADOS: 11.31, 11.32, 11.81

11.3 ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS

Las atracciones intermoleculares recién analizadas ayudan a comprender muchas propiedades conocidas de los líquidos. En esta sección se examinan dos: la viscosidad y la tensión superficial.

Viscosidad

Algunos líquidos, como la melaza y el aceite para automóviles, fluyen muy lentamente; otros, como el agua y la gasolina, fluyen con facilidad. La resistencia de un líquido a fluir se conoce como **viscosidad**. Cuanto más viscoso sea un líquido, fluirá más lentamente. La viscosidad se mide determinando el tiempo que tarda cierta cantidad de un líquido en fluir a través de un tubo delgado vertical (▶ **FIGURA 11.17**). La viscosidad también se determina midiendo la velocidad a la que esferas de acero caen a través del líquido. Las esferas caen más lentamente cuando aumenta la viscosidad.



▲ **FIGURA 11.17 Comparación de viscosidades.** La Sociedad de Ingenieros de Automóviles (Society of Automotive Engineers, SAE) ha establecido una escala numérica para indicar la viscosidad del aceite del motor.

La viscosidad se relaciona con la facilidad con la que las moléculas del líquido se mueven unas con respecto a otras. Esto depende de las fuerzas atractivas entre las moléculas, y de si sus configuraciones tienden a enredarse (por ejemplo, las moléculas largas podrían enredarse como el espagueti). Para una serie de compuestos relacionados, la viscosidad aumenta con la masa molecular, como se muestra en la ▼ **TABLA 11.4**. Las unidades del SI para la viscosidad son kg/m-s. Para cualquier sustancia dada, la viscosidad disminuye cuando la temperatura aumenta. Por ejemplo, el octano tiene una viscosidad de 7.06×10^{-4} kg/m-s a 0 °C, y de 4.33×10^{-4} kg/m-s a 40 °C. A temperaturas más altas, la energía cinética promedio más elevada de las moléculas supera con mayor facilidad las fuerzas de atracción entre las moléculas.

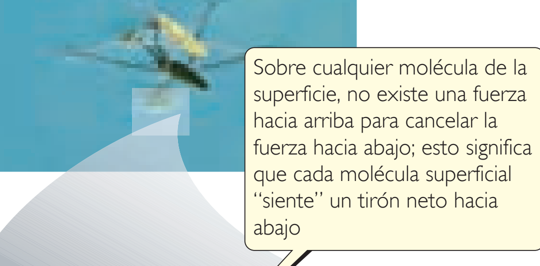


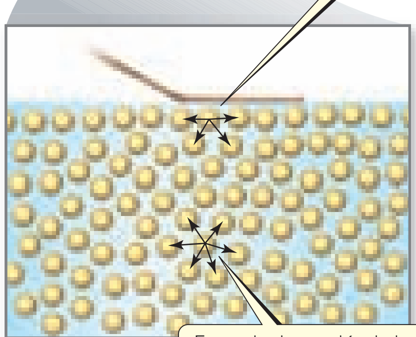
Tensión superficial

La superficie del agua se comporta casi como si tuviera una piel elástica, como lo demuestra la capacidad de ciertos insectos de "caminar" sobre el agua. Este comportamiento se debe al desequilibrio de las fuerzas intermoleculares en la superficie del líquido. Como se muestra en la ▶ **FIGURA 11.18**, las moléculas en el interior son atraídas por igual en todas direcciones, pero aquellas en la superficie experimentan una fuerza neta hacia el interior. Esta fuerza neta tiende a jalar a las moléculas de la superficie hacia adentro, reduciendo así el área superficial y haciendo que las moléculas de la superficie se junten más.

Como las esferas tienen el área superficial más pequeña para su volumen, las gotas de agua adoptan una forma casi esférica. Esto explica la tendencia del agua a "formar gotas" cuando hace contacto con una superficie hecha de moléculas no polares, como la hoja de loto o un automóvil recién encerado.

Una medida de la fuerza neta hacia el interior que debe superarse para expandir el área superficial de un líquido está dada por su tensión superficial. La **tensión superficial** es la energía requerida para aumentar el área superficial de un líquido en una unidad. Por ejemplo, la tensión superficial del agua a 20 °C es 7.29×10^{-2} J/m^2, lo que significa que debe aplicarse una energía de 7.29×10^{-2} J para incrementar en 1 m^2 el área superficial de una cantidad dada de agua. El agua tiene una tensión superficial elevada debido a sus fuertes enlaces de hidrógeno. La tensión superficial del mercurio es incluso mayor (4.6×10^{-1} J/m^2), debido a sus más fuertes enlaces metálicos entre los átomos de mercurio.





▲ **FIGURA 11.18 Visión molecular de la tensión superficial.** Un zancudo no se hunde debido a la elevada tensión superficial del agua.

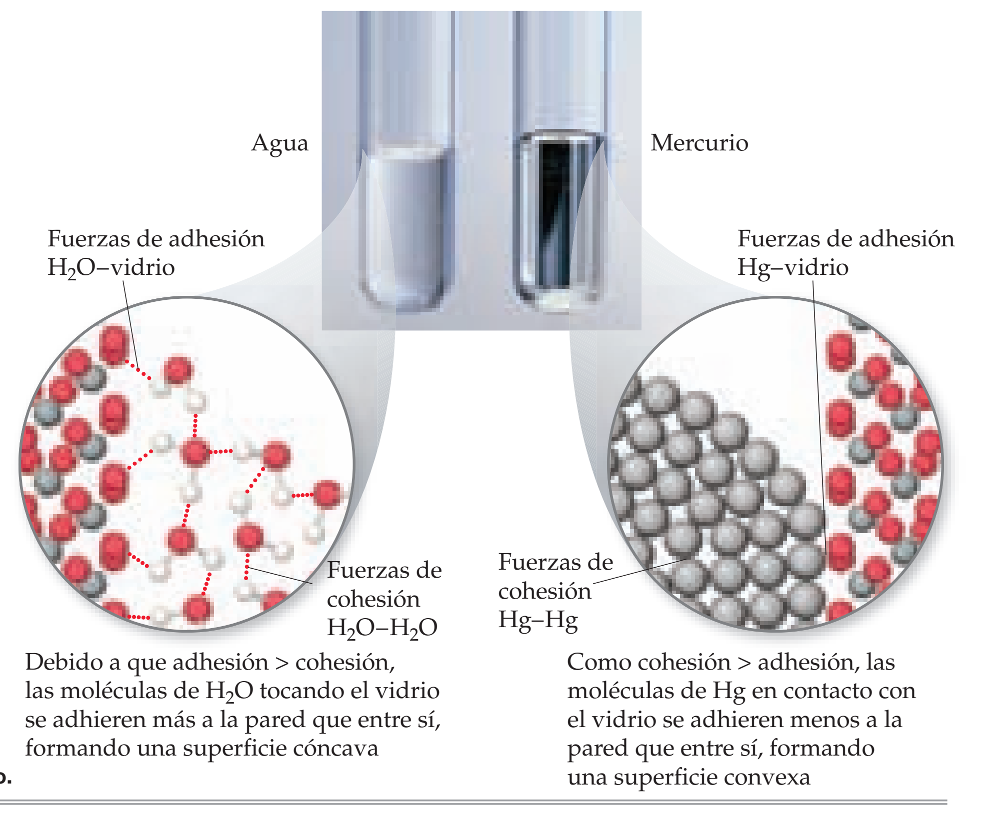
TABLA 11.4 • Viscosidades de una serie de hidrocarburos a 20 °C

Sustancia	Fórmula	Viscosidad (kg/m-s)
Hexano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	3.26×10^{-4}
Heptano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	4.09×10^{-4}
Octano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	5.42×10^{-4}
Nonano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	7.11×10^{-4}
Decano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	1.42×10^{-3}



IMAGINE

Si la superficie interior de cada tubo se cubriera con cera, ¿cambiaría la forma general del menisco de agua? ¿Se alteraría la forma general del menisco de mercurio?



▶ **FIGURA 11.19 Formas de meniscos para el agua y el mercurio en tubos de vidrio.**

PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo cambian la viscosidad y la tensión superficial

a) cuando la temperatura aumenta,

b) cuando las fuerzas intermoleculares de atracción se hacen más intensas?

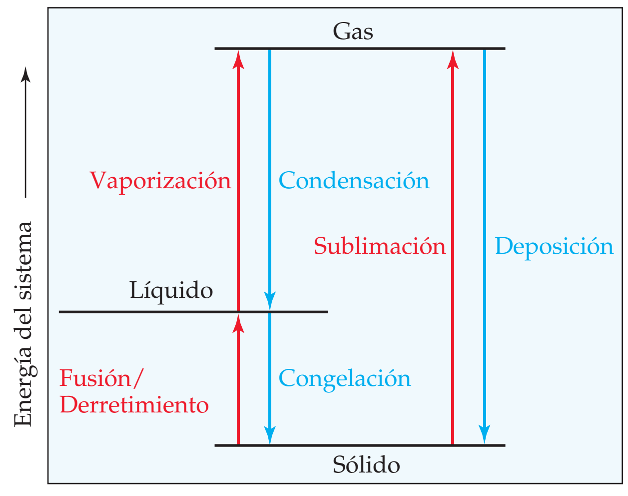
Las fuerzas intermoleculares que enlazan entre sí moléculas similares, como los enlaces de hidrógeno en el agua, también se conocen como *fuerzas de cohesión*. Las fuerzas intermoleculares que enlazan a una sustancia con una superficie se conocen como *fuerzas de adhesión*. El agua colocada en un tubo de vidrio se adhiere al vidrio debido a que las fuerzas de adhesión entre el agua y el vidrio son más grandes que las fuerzas de cohesión entre las moléculas de agua. Por lo tanto, la superficie curva, o *menisco*, del agua tiene forma de U (▲ **FIGURA 11.19**). Sin embargo, en el caso del mercurio, la situación es diferente. Los átomos de mercurio pueden formar enlaces entre sí pero no con el vidrio. Así, las fuerzas de cohesión son mucho mayores que las fuerzas de adhesión y el menisco tiene forma de U invertida.

Cuando se coloca en agua un tubo de vidrio de diámetro pequeño, o capilar, el agua asciende por el tubo. El ascenso de líquidos por tubos muy angostos se conoce como **acción capilar**. Las fuerzas de adhesión entre el líquido y las paredes del tubo tienden a aumentar el área superficial del líquido. La tensión superficial del líquido tiende a reducir el área, por lo que el líquido asciende por el tubo. El líquido asciende hasta que la fuerza de gravedad sobre este equilibra las fuerzas de adhesión y de cohesión. La acción capilar ayuda al agua y a los nutrientes disueltos a moverse hacia arriba a través de las plantas.

11.4 CAMBIOS DE FASE

El agua líquida que permanece en un vaso destapado termina por evaporarse. Un cubo de hielo que se deja en una habitación cálida, se funde rápidamente. El CO_2 sólido (vendido como hielo seco) se *sublima* a temperatura ambiente; es decir, cambia directamente de sólido a gas. En general, cada estado de la materia —sólido, líquido, gas— puede transformarse

en los otros dos estados. La ▶ **FIGURA 11.20** muestra los nombres asociados con cada una de estas transformaciones, las cuales se conocen como **cambios de fase** o *cambios de estado*.



▲ **FIGURA 11.20 Cambios de fase y sus nombres asociados.**

Cambios de energía que acompañan a los cambios de fase

Todo cambio de fase va acompañado por un cambio en la energía del sistema. Por ejemplo, en un sólido, las partículas, ya sean moléculas, iones o átomos, están en posiciones más o menos fijas, unas con respecto a otras, y se encuentran acomodadas muy juntas para minimizar la energía del sistema. Cuando la temperatura del sólido aumenta, las partículas vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio con movimientos cada vez más energéticos. Cuando el sólido se funde, las partículas son libres para estar en movimiento relativo entre sí, lo que comúnmente significa que aumentan sus separaciones promedio.

El derretimiento (un tanto confuso) se conoce como *fusión*. El aumento en la libertad de movimiento de las partículas exige un precio, que se mide por el **calor de fusión**, o *entalpía de fusión*, ΔH_{fus}. Por ejemplo, el calor de fusión del hielo es de 6.01 kJ/mol.

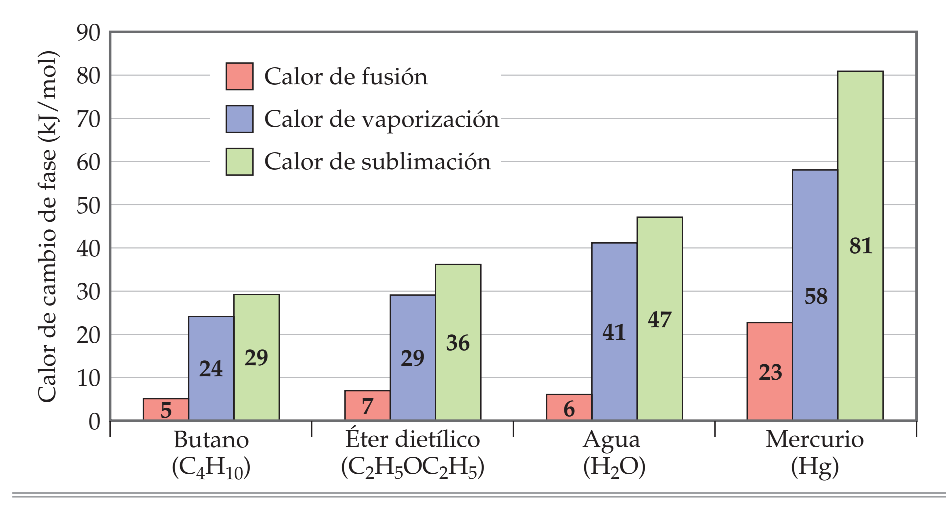
Cuando la temperatura de la fase líquida aumenta, las partículas se mueven a su alrededor cada vez con más energía. Una medida de este aumento de energía es que la concentración de las partículas en fase gaseosa sobre la superficie del líquido aumenta con la temperatura. Estas partículas en fase gaseosa ejercen una presión conocida como *presión de vapor*. En la sección 11.5 se explora la presión de vapor. Por el momento solo se debe comprender que la presión de vapor aumenta conforme se incrementa la temperatura hasta que es igual a la presión externa sobre el líquido, generalmente la presión atmosférica. En este punto, el líquido hierve: las partículas se mueven en el estado gaseoso, donde están muy separadas. La energía requerida para ocasionar esta transición se conoce como **calor de vaporización**, o *entalpía de vaporización*, ΔH_{vap}. Para el agua, el calor de vaporización es de 40.7 kJ/mol.

La ▼ **FIGURA 11.21** muestra los valores de ΔH_{fus} y ΔH_{vap} para cuatro sustancias. Los valores de ΔH_{vap} tienden a ser mayores que los de ΔH_{fus}, porque en la transición del estado líquido al gaseoso, las partículas prácticamente deben perder todas sus interacciones intermoleculares de atracción, mientras que en la transición de sólido a líquido, muchas de estas interacciones de atracción permanecen en operación.

Las partículas de un sólido pueden transformarse directamente al estado gaseoso. El cambio de entalpía requerido para esta transición se conoce como **calor de sublimación**, y se denota por ΔH_{sub}. Como se muestra en la figura 11.21, ΔH_{sub} es la suma de ΔH_{fus} y ΔH_{vap}. Así, el ΔH_{sub} para el agua es de aproximadamente 47 kJ/mol.

IMAGINE

¿Es posible calcular el calor de sublimación para una sustancia dados sus calores de vaporización y de fusión? Si es así, ¿cuál es la relación?



◀ **FIGURA 11.21 Calores de fusión, vaporización y sublimación.**

Los cambios de fase de la materia están presentes de formas importantes en nuestra vida cotidiana. Por ejemplo, al utilizar cubos de hielo para enfriar nuestras bebidas, el calor de fusión del hielo enfría el líquido. Se siente frío al salir de una alberca o de una ducha tibia porque el calor de vaporización del agua líquida es extraído de nuestro cuerpo cuando el agua se evapora en nuestra piel. Nuestros cuerpos utilizan este mecanismo para regular la temperatura corporal, especialmente cuando se hace fuerte ejercicio en un clima cálido. Un refrigerador también aprovecha los efectos de enfriamiento de la vaporización. Su mecanismo contiene un gas encerrado que puede licuarse bajo presión. El líquido absorbe calor conforme se evapora, con lo que se enfría el interior del refrigerador.

¿Qué ocurre con el calor absorbido cuando el refrigerante líquido se evapora? De acuerdo con la primera ley de la termodinámica  (Sección 5.2), este calor absorbido debe liberarse cuando el gas se condensa a líquido. Conforme ocurre este cambio de fase, el calor liberado se disipa a través de tubos de enfriamiento en la parte posterior del refrigerador. Así como el calor de condensación tiene la misma magnitud que el calor de vaporización y el signo opuesto, también el *calor de deposición* para una sustancia dada es exotérmico en el mismo grado que el calor de sublimación es endotérmico; el *calor de congelación* es exotérmico en el mismo grado que el calor de fusión es endotérmico (figura 11.20).

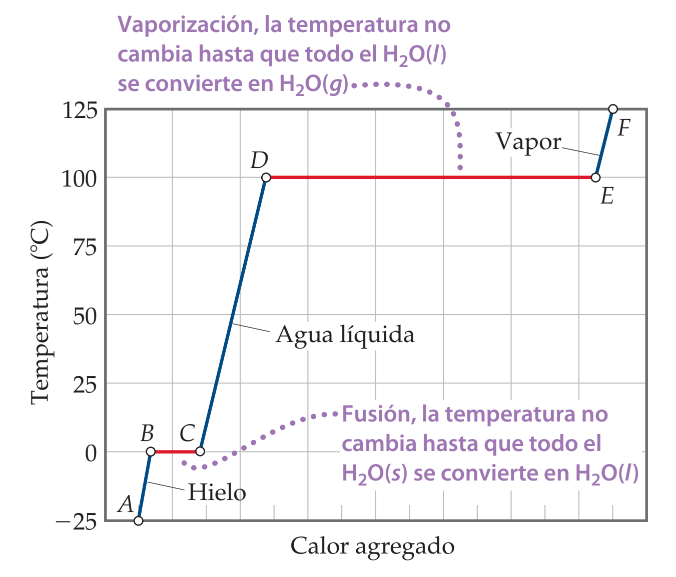
PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es el nombre del cambio de fase que ocurre cuando se deja el hielo a temperatura ambiente y cambia a agua líquida? ¿Este cambio es exotérmico o endotérmico?

Curvas de calentamiento

Cuando se calienta un cubo de hielo que inicialmente está a −25 °C y a 1 atm de presión, aumenta la temperatura del hielo. Mientras la temperatura permanezca por debajo de los 0 °C, el cubo de hielo permanece en el estado sólido. Cuando la temperatura alcanza los 0 °C, el hielo comienza a fundirse. Debido a que la fusión es un proceso endotérmico, el calor que añadimos a 0 °C se utiliza para convertir el hielo en agua líquida, y *la temperatura permanece constante hasta que todo el hielo se ha fundido.* Una vez que se derrite todo el hielo, agregar más calor ocasiona que aumente la temperatura del agua líquida.

La gráfica donde se representan la temperatura y la cantidad de calor agregado se conoce como *curva de calentamiento*. La ◀ **FIGURA 11.22** muestra la curva de calentamiento para transformar hielo, $H_2O(s)$, inicialmente a −25 °C en vapor, $H_2O(g)$, a 125 °C. El calentamiento del $H_2O(s)$ de −25 °C a 0 °C está representado por el segmento de recta *AB*, mientras que la conversión del $H_2O(s)$ a 0 °C en $H_2O(\ell)$ a 0 °C es el segmento horizontal *BC*. El calor adicional incrementa la temperatura del $H_2O(\ell)$ hasta que la temperatura alcanza los 100 °C (segmento *CD*). Después, el calor se utiliza para convertir $H_2O(\ell)$ en $H_2O(g)$ a una temperatura constante de 100 °C (segmento *DE*). Una vez que todo el $H_2O(\ell)$ se ha convertido en $H_2O(g)$, el $H_2O(g)$ se calienta hasta su temperatura final de 125 °C (segmento *EF*).



▲ **FIGURA 11.22 Curva de calentamiento del agua.** Cambios que ocurren cuando 1.00 mol de H_2O se calienta de $H_2O(s)$ a −25 °C hasta $H_2O(g)$ a 125 °C, a una presión constante de 1 atm. El calor se agrega en un amplio rango de temperatura, pero la temperatura del sistema solo se incrementa cuando todo el H_2O es sólido, líquido o gas (líneas azules). A pesar de continuamente se agrega calor, la temperatura del sistema no se altera durante los dos cambios de fase (líneas rojas).

Es posible calcular el cambio de entalpía del sistema en cada uno de los segmentos de la curva de calentamiento. En los segmentos *AB*, *CD* y *EF* se está calentando una sola fase de una temperatura a otra. Como se vio en la sección 5.5, la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una sustancia está dada por el producto del calor específico, la masa y el cambio de temperatura (ecuación 5.22). A mayor calor específico de una sustancia, más calor deberá añadirse para lograr un cierto aumento de temperatura. Debido a que el calor específico del agua es mayor que el del hielo, la pendiente del segmento *CD* es menor que la del segmento *AB*. Esta menor pendiente significa que la cantidad de calor que debe agregarse a una masa dada de agua líquida para lograr un cambio de temperatura de 1 °C es mayor que la cantidad necesaria para lograr un cambio de temperatura de 1 °C en la misma cantidad de hielo.

En los segmentos *BC* y *DE* una fase se convierte en otra a temperatura constante. La temperatura permanece constante durante estos cambios de fase debido a que la energía agregada se utiliza para superar las fuerzas de atracción entre las moléculas, y no para aumentar sus energías cinéticas promedio. Para el segmento *BC*, el cambio de entalpía se calcula utilizando ΔH_{fus}, y para el segmento *DE* se emplea ΔH_{vap}.

EJERCICIO RESUELTO 11.3 Cálculo del ΔH para cambios de temperatura y de fase

Calcule el cambio de entalpía para convertir 1.00 mol de hielo a −25 °C en vapor de agua a 125 °C con una presión constante de 1 atm. Los calores específicos del hielo, agua líquida y vapor son 2.03 J/g-K, 4.18 J/g-K y 1.84 J/g-K, respectivamente. Para el H_2O, ΔH_{fus} = 6.01 kJ/mol y ΔH_{vap} = 40.67 kJ/mol.

SOLUCIÓN

Análisis Nuestro objetivo es calcular el calor total requerido para convertir 1 mol de hielo a −25 °C en vapor a 125 °C.

Estrategia Se calcula el cambio de entalpía para cada segmento y luego estos resultados se suman para obtener el cambio total de entalpía (ley de Hess, sección 5.6).

Solución Para el segmento *AB* de la figura 11.22, se agrega suficiente calor para que el hielo aumente su temperatura en 25 °C. Un cambio de temperatura de 25 °C es lo mismo que un cambio de temperatura de 25 K, así que puede utilizarse el calor específico del hielo para calcular el cambio de entalpía durante este proceso:

$$AB: \Delta H = (1.00 \text{ mol})(18.0 \text{ g/mol})(2.03 \text{ J/g-K})(25 \text{ K}) = 914 \text{ J} = 0.91 \text{ kJ}$$

Para el segmento *BC* de la figura 11.22, en el que se convierte hielo en agua a 0 °C, se emplea directamente la entalpía de fusión molar:

$$BC: \Delta H = (1.00 \text{ mol})(6.01 \text{ kJ/mol}) = 6.01 \text{ kJ}$$

Los cambios de entalpía para los segmentos *CD*, *DE* y *EF* se calculan de forma similar:

$$CD: \Delta H = (1.00 \text{ mol})(18.0 \text{ g/mol})(4.18 \text{ J/g-K})(100 \text{ K}) = 7520 \text{ J} = 7.52 \text{ kJ}$$
$$DE: \Delta H = (1.00 \text{ mol})(40.67 \text{ kJ/mol}) = 40.7 \text{ kJ}$$
$$EF: \Delta H = (1.00 \text{ mol})(18.0 \text{ g/mol})(1.84 \text{ J/g-K})(25 \text{ K}) = 830 \text{ J} = 0.83 \text{ kJ}$$

El cambio de entalpía total es la suma de los cambios de los pasos individuales:

$$\Delta H = 0.91 \text{ kJ} + 6.01 \text{ kJ} + 7.52 \text{ kJ} + 40.7 \text{ kJ} + 0.83 \text{ kJ} = 56.0 \text{ kJ}$$

Comprobación Las componentes del cambio de energía total son razonables en comparación con las longitudes horizontales (calor agregado) de los segmentos de la figura 11.22. Observe que la mayor componente es el calor de vaporización.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es el cambio de entalpía durante el proceso en el que 100.0 g de agua a 50.0 °C se enfrían para formar hielo a −30.0 °C? (Utilice los calores específicos y las entalpías para los cambios de fase dados en el ejercicio resuelto 11.3).

Respuesta: $-20.9 \text{ kJ} - 33.4 \text{ kJ} - 6.09 \text{ kJ} = -60.4 \text{ kJ}$

Si se inicia con 1 mol de vapor a 125 °C y se enfría, el movimiento sería de derecha a izquierda a través de la figura 11.22. Primero se bajaría la temperatura del $H_2O(g)$ ($F \longrightarrow E$), después se le condensaría ($E \longrightarrow D$) a $H_2O(\ell)$, y así sucesivamente.

Algunas veces, cuando se elimina calor de un líquido, se le puede enfriar de manera temporal por debajo de su punto de congelación sin formar un sólido. Este fenómeno, llamado *superenfriamiento*, ocurre cuando se elimina calor de un líquido de forma tan rápida que las moléculas no tienen tiempo de adoptar la estructura ordenada de un sólido. Un líquido superenfriado es inestable; si caen partículas de polvo en la disolución, o si se agita suavemente, es suficiente para ocasionar que la sustancia se solidifique con rapidez.

Temperatura y presión críticas

Un gas normalmente se licua hasta cierto punto cuando se le aplica presión. Suponga que se tiene un cilindro con un pistón, el cual contiene vapor de agua a 100 °C. Si se aumenta la presión del vapor de agua, cuando esta alcance los 760 torr, se formará agua líquida. Sin embargo, si la temperatura es de 110 °C, no se forma la fase líquida sino hasta que la presión es de 1075 torr. A 374 °C la fase líquida solo se forma a 1.655×10^5 torr (217.7 atm). Por arriba de esta temperatura, ningún aumento de presión ocasionará que se forme una fase líquida definida. En vez de ello, conforme aumenta la presión, el gas solo se comprime más de manera constante. La temperatura más elevada a la que se puede formar una fase líquida definida se conoce como **temperatura crítica**. La **presión crítica** es la presión necesaria para llevar a cabo una licuefacción a la temperatura crítica.

TABLA 11.5 • Temperaturas y presiones críticas de sustancias seleccionadas

Sustancia	Temperatura crítica (K)	Presión crítica (atm)
Nitrógeno, N_2	126.1	33.5
Argón, Ar	150.9	48.0
Oxígeno, O_2	154.4	49.7
Metano, CH_4	190.0	45.4
Dióxido de carbono, CO_2	304.3	73.0
Fosfina, PH_3	324.4	64.5
Propano, $CH_3CH_2CH_3$	370.0	42.0
Sulfuro de hidrógeno, H_2S	373.5	88.9
Amoniaco, NH_3	405.6	111.5
Agua, H_2O	647.6	217.7

La temperatura crítica es la temperatura más elevada a la que un líquido puede existir. Por arriba de la temperatura crítica, las energías cinéticas de las moléculas son mayores que las fuerzas de atracción que originan el estado líquido, sin importar cuánta sustancia se comprima para acercar más a las moléculas. A mayores fuerzas intermoleculares, mayor será la temperatura crítica de una sustancia.

En la ▲ **TABLA 11.5** aparecen las temperaturas y presiones críticas de varias sustancias. Observe que las sustancias no polares de masa molecular baja, las cuales presentan atracciones intermoleculares débiles, tienen temperaturas y presiones críticas menores que aquellas que son polares o que tienen una elevada masa molecular. También observe que el agua y el amoniaco tienen temperaturas y presiones críticas excepcionalmente elevadas como consecuencia de las intensas fuerzas intermoleculares debidas a los enlaces de hidrógeno.

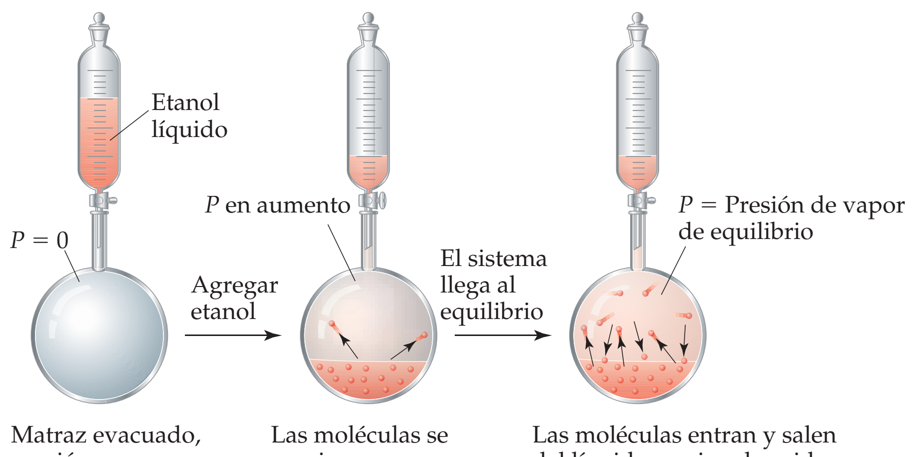
Las temperaturas y presiones críticas de las sustancias con frecuencia son muy importantes para los ingenieros y otras personas que trabajan con gases, ya que dan información sobre las condiciones en las que los gases se licuan. Algunas veces se desea licuar un gas; en otras ocasiones se desea evitar que se licue. Es inútil intentar licuar un gas aplicando presión si este se encuentra por arriba de su temperatura crítica. Por ejemplo, el O_2 tiene una temperatura crítica de 154.4 K. Es necesario enfriarlo por debajo de esta temperatura antes de que pueda licuarse por presión. En contraste, el amoniaco tiene una temperatura crítica de 405.6 K. Así, puede licuarse a temperatura ambiente (aproximadamente 295 K) aplicando suficiente presión.

Cuando la temperatura y la presión exceden sus valores críticos, las fases líquida y gaseosa son indistinguibles entre sí, y la sustancia se encuentra en el estado de **fluido supercrítico**. Al igual que los líquidos, los fluidos supercríticos se pueden comportar como disolventes, y disolver una amplia variedad de sustancias. Con la *extracción mediante fluidos supercríticos* es posible separar los componentes de una mezcla. La extracción mediante fluidos supercríticos se ha utilizado exitosamente para separar mezclas complejas en la industria química, de alimentos, farmacéutica y de energía. El CO_2 supercrítico es una opción que se utiliza por frecuencia porque es relativamente barato y no tiene problemas asociados con el desecho del disolvente; además, no existen residuos tóxicos durante el proceso.

11.5 PRESIÓN DE VAPOR

Las moléculas pueden escapar de la superficie de un líquido hacia la fase gaseosa por evaporación. Suponga que se coloca una cantidad de etanol (CH_3CH_2OH) en un recipiente cerrado y evacuado, como en la ▶ **FIGURA 11.23**. El etanol comenzará a evaporarse con rapidez. Como resultado, se incrementa la presión ejercida por el vapor en el espacio sobre el líquido. Después de un corto tiempo, la presión del vapor alcanza un valor constante, al que llamamos **presión de vapor**.

En cualquier instante, algunas de las moléculas de etanol en la superficie del líquido tienen suficiente energía cinética para superar las fuerzas de atracción de sus moléculas cercanas y escaparse hacia la fase gaseosa. A cualquier temperatura en particular, es continuo el movimiento de las moléculas de la fase líquida a la gaseosa. Sin embargo, conforme aumenta el número de moléculas en la fase gaseosa, se incrementa la probabilidad de que una molécula en la fase gaseosa choque con la superficie del líquido y sea recapturada por el líquido, como



◀ **FIGURA 11.23 Presión de vapor de equilibrio sobre un líquido.**

se muestra en el matraz de la derecha en la figura 11.23. Finalmente, la velocidad a la que las moléculas regresan al líquido es exactamente igual a la velocidad con la que escapan. Entonces el número de moléculas en la fase gaseosa logra un valor estable, y la presión ejercida por el vapor se vuelve constante.

La condición en la que ocurren simultáneamente dos procesos opuestos a la misma velocidad se conoce como **equilibrio dinámico** (o simplemente *equilibrio*). Un líquido y su vapor se encuentran en equilibrio dinámico cuando la evaporación y la condensación ocurren a la misma velocidad. Tal vez pareciera que nada sucede en el equilibrio, debido a que no hay un cambio neto en el sistema. Sin embargo, de hecho, está sucediendo mucho; las moléculas pasan continuamente del estado líquido al gaseoso, y del gaseoso al líquido. *La presión de vapor de un líquido es la presión ejercida por su vapor cuando el líquido y el vapor están en equilibrio dinámico.*

Volatilidad, presión de vapor y temperatura

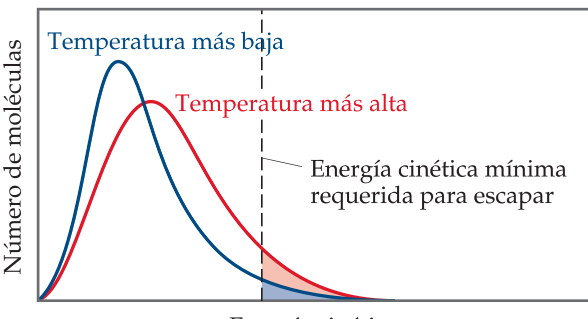
Cuando ocurre una vaporización en un recipiente abierto, como sucede cuando el agua se evapora de un tazón, el vapor se dispersa alejándose del líquido. Muy poco, o nada, es recapturado a la superficie del líquido. El equilibrio nunca se establece, y el vapor continúa formándose hasta que el líquido se evapora hasta que se seca. Las sustancias con una presión de vapor elevada (como la gasolina) se evaporan más rápidamente que las sustancias con una baja presión de vapor (como el aceite para automóviles). Se dice que los líquidos que se evaporan rápidamente son **volátiles**.

El agua caliente se evapora más rápidamente que el agua fría porque la presión de vapor aumenta con el incremento de la temperatura. Para ver por qué este enunciado es cierto, puede observarse que las moléculas de un líquido se mueven a diversas velocidades. La ▶ **FIGURA 11.24** muestra la distribución de las energías cinéticas de las moléculas en la superficie de un líquido a dos temperaturas. (Las curvas se parecen a las que se muestran para gases en la sección 10.7). Cuando la temperatura aumenta, las moléculas se mueven más energéticamente y un mayor número de ellas pueden liberarse de sus vecinas y entrar a la fase gaseosa, con lo que se incrementa la presión de vapor.

La ▶ **FIGURA 11.25** muestra la variación en la presión de vapor con respecto a la temperatura para cuatro sustancias comunes que difieren mucho en volatilidad. Observe que la presión de vapor en todos los casos aumenta de forma no lineal cuando se incrementa la temperatura. Cuanto más débiles sean las fuerzas intermoleculares en el líquido, más fácilmente escaparán las moléculas y, por lo tanto, la presión de vapor será más alta a una temperatura dada.

IMAGINE

Conforme aumenta la temperatura, ¿aumenta o disminuye la velocidad con la que las moléculas escapan hacia la fase gaseosa?



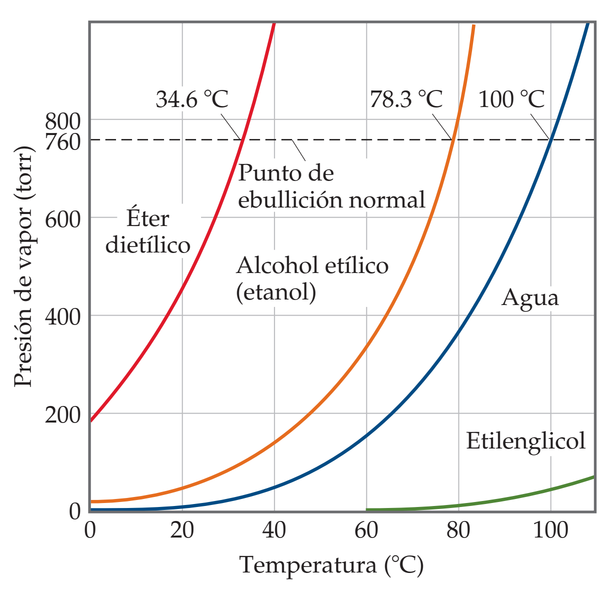
▲ **FIGURA 11.24 Efecto de la temperatura sobre la distribución de las energías cinéticas de un líquido.**

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué compuesto piensa que sería más volátil a 25 °C: CCl_4 o CBr_4?

IMAGINE

¿Cuál es la presión de vapor del etilenglicol en su punto de ebullición normal?



▲ **FIGURA 11.25 Presión de vapor de cuatro líquidos como una función de la temperatura.**

Presión de vapor y punto de ebullición

Un líquido hierve cuando su presión de vapor es igual a la presión externa que actúa sobre la superficie del líquido. En este punto, se forman burbujas de vapor dentro del líquido. La temperatura a la que hierve un líquido dado aumenta cuando se incrementa la presión externa. El punto de ebullición de un líquido a 1 atm (o 760 torr) de presión se conoce como **punto de ebullición normal**. En la figura 11.25 se observa que el punto de ebullición normal del agua es 100 °C.

El tiempo requerido para cocinar alimentos en agua hirviendo depende de la temperatura del agua. En un recipiente abierto, esa temperatura es de 100 °C, pero es posible hervir a temperaturas más altas. Las ollas de presión funcionan permitiendo que el vapor escape solo cuando este excede una presión predeterminada; por lo tanto, la presión sobre el agua puede rebasar la presión atmosférica. Una presión mayor ocasiona que el agua hierva a una temperatura más elevada, lo que permite que los alimentos se calienten más y se cuezan más rápido.

El efecto de la presión sobre el punto de ebullición también explica por qué se necesita más tiempo para cocinar alimentos en lugares más elevados que a nivel del mar. La presión atmosférica es más baja a elevadas altitudes, así que el agua hierve a una temperatura más baja que 100 °C, y por lo general se necesita más tiempo para cocer los alimentos.

UNA MIRADA DE CERCA

LA ECUACIÓN DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Tal vez haya observado que las gráficas en la figura 11.25 tienen formas distintas: para cada sustancia, las curvas de presión de vapor se elevan marcadamente al incrementarse la temperatura. La relación entre la presión de vapor y la temperatura está dada por la *ecuación de Clausius-Clapeyron*:

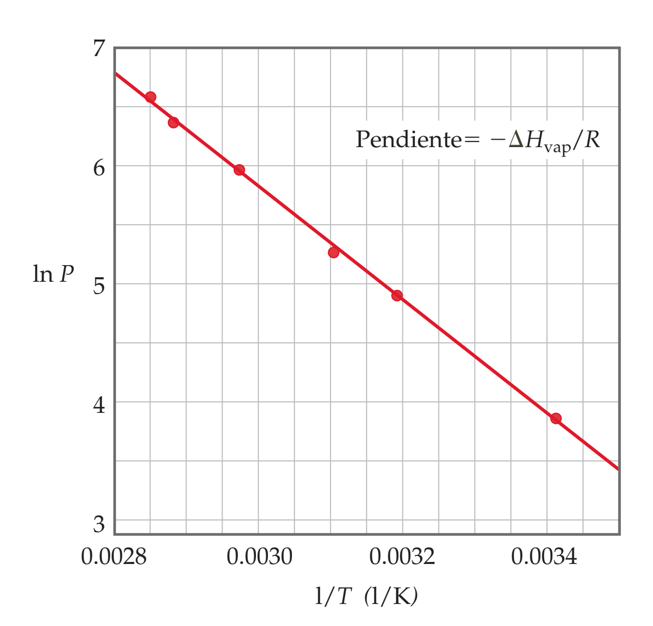
$$\ln P = \frac{-\Delta H_{vap}}{RT} + C \qquad [11.1]$$

donde P es la presión de vapor, T es la temperatura absoluta, R es la constante de los gases (8.314 J/mol-K), ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización molar, y C es una constante. Esta ecuación predice que una gráfica de ln P contra $1/T$ debería dar una línea recta con una pendiente igual a $\Delta H_{vap}/R$. Así, puede utilizarse dicha gráfica para determinar la entalpía de vaporización de una sustancia, empleando la relación:

$$\Delta H_{vap} = -\text{pendiente} \times R$$

Como un ejemplo de cómo utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron, los datos de la presión de vapor del etanol mostrados en la figura 11.25 aparecen graficados como ln P contra $1/T$ en la ► **FIGURA 11.26**. Los datos están en una línea recta con una pendiente negativa. Es posible utilizar la pendiente para determinar el ΔH_{vap} del etanol, 38.56 kJ/mol. También puede extrapolarse la recta para obtener la presión de vapor del etanol a temperaturas por arriba y por debajo del intervalo de temperatura de los datos ofrecidos.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 11.83, 11.84, 11.85



▲ **FIGURA 11.26 El logaritmo natural de la presión de vapor contra 1/*T* para el etanol.**

EJERCICIO RESUELTO 11.4 **Relación entre el punto de ebullición y la presión de vapor**

Utilice la figura 11.25 para estimar el punto de ebullición del éter dietílico bajo una presión externa de 0.80 atm.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide leer una gráfica de presión de vapor contra temperatura para determinar el punto de ebullición de una sustancia a una presión en particular. El punto de ebullición es la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a la presión externa.

Estrategia Necesitamos convertir 0.80 atm a torr, porque esa es la escala de presión de la gráfica. Se estima la posición de esa presión en la gráfica, se hace un recorrido horizontal hacia la curva de presión de vapor, y después se desciende por la curva para estimar la temperatura.

Solución La presión es igual a (0.80 atm)(760 torr/atm) = 610 torr. En la figura 11.25 se observa que el punto de ebullición a esta presión es de aproximadamente 27 °C, cercana a la temperatura ambiente.

Comentario Se puede hacer que un matraz con éter dietílico hierva a temperatura ambiente utilizando una bomba de vacío para disminuir la presión sobre el líquido a aproximadamente 0.8 atm.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿A qué presión externa el etanol tendrá un punto de ebullición de 60 °C?

Respuesta: aproximadamente a 340 torr (0.45 atm)

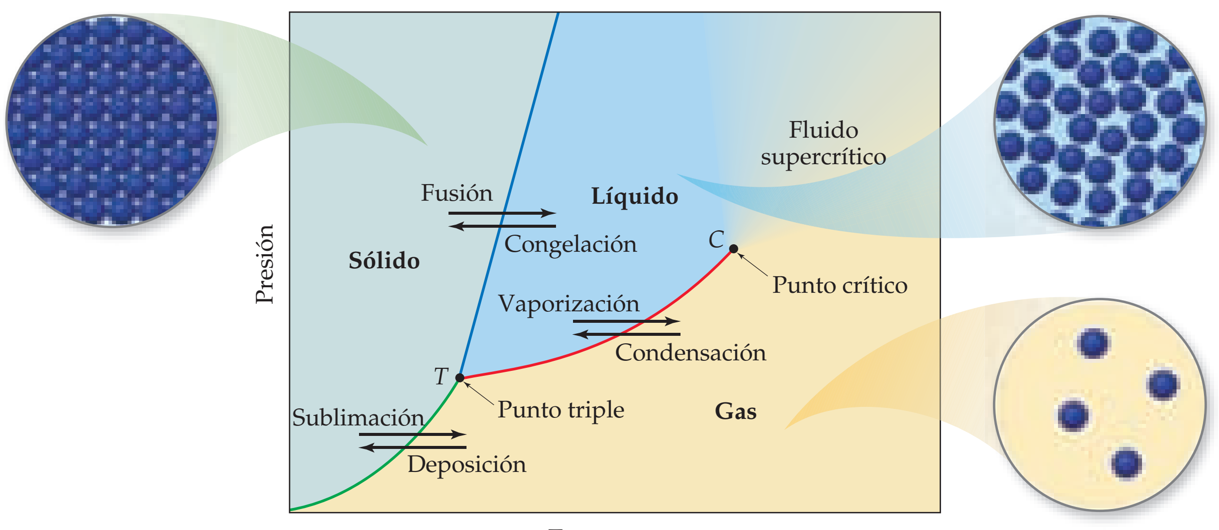
11.6 DIAGRAMAS DE FASES

El equilibrio entre un líquido y su vapor no es el único equilibrio dinámico que puede existir entre los estados de la materia. En condiciones adecuadas, un sólido puede estar en equilibrio con su estado líquido o incluso con su estado de vapor. Un **diagrama de fases** es una forma gráfica de resumir las condiciones en las cuales existen equilibrios entre los diferentes estados de la materia. Este diagrama también permite predecir cuál fase de una sustancia está presente a cualquier temperatura y presión dadas.

En la ▼ **FIGURA 11.27** se muestra el diagrama de fases para cualquier sustancia que puede existir en las tres fases de la materia. El diagrama incluye tres curvas importantes, cada una de las cuales representa la temperatura y presión a las cuales las diferentes fases pueden

IMAGINE

Si se incrementa la presión ejercida sobre un líquido, manteniendo la temperatura constante, ¿qué tipo de transición de fase ocurrirá con el tiempo?



▲ **FIGURA 11.27 Diagrama de fases genérico para una sustancia pura.** La línea verde es la curva de sublimación, la línea azul es la curva de fusión y la línea roja es la curva de presión de vapor.

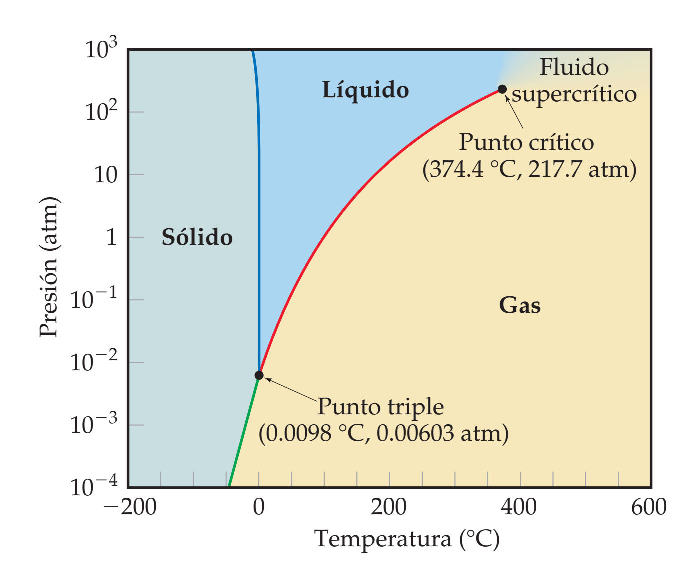
coexistir en equilibrio. La única sustancia presente en el sistema es aquella cuyo diagrama de fases se está considerando. La presión mostrada en el diagrama es la presión aplicada al sistema o la presión generada por la sustancia. Las curvas pueden describirse de la siguiente forma:

1. La curva roja, *curva de presión de vapor* del líquido, representa el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa. El punto sobre esta curva donde la presión de vapor es de 1 atm es el punto de ebullición normal de la sustancia. La curva de presión de vapor termina en el *punto crítico* (C), que corresponde a la temperatura y presión críticas de la sustancia. Más allá del punto crítico, las fases líquida y gaseosa son indistinguibles entre sí, y la sustancia es un *fluido supercrítico*.
2. La curva verde, *curva de sublimación*, separa la fase sólida de la fase gaseosa y representa el cambio en la presión de vapor del sólido cuando se sublima a diferentes temperaturas.
3. La curva azul, *curva de fusión*, separa la fase sólida de la fase líquida y corresponde al cambio en el punto de fusión del sólido cuando la presión aumenta. Esta curva por lo regular tiene una pendiente que se inclina ligeramente hacia la derecha conforme aumenta la presión, porque para la mayoría de las sustancias la forma sólida es más densa que la forma líquida. Un aumento en la presión por lo general favorece a la fase sólida más compacta; así, se necesitan temperaturas más elevadas para fundir el sólido a presiones elevadas. El punto de fusión a 1 atm es el **punto de fusión normal**.

El punto T, donde se intersecan las tres curvas, se conoce como el **punto triple**, y aquí las tres fases se encuentran en equilibrio. Cualquier otro punto sobre cualquiera de las tres curvas representa equilibrio entre dos fases. Cualquier punto sobre el diagrama que no cae en alguna de las curvas corresponde a condiciones en las cuales solo está presente una fase. Por ejemplo, la fase gaseosa es estable a presiones bajas y temperaturas altas, mientras que la fase sólida es estable a temperaturas bajas y presiones altas. Los líquidos son estables en la región que se encuentra entre las otras dos.

Diagramas de fases del H_2O y el CO_2

La ▼ **FIGURA 11.28** muestra el diagrama de fases del H_2O. Debido al amplio rango de presiones en el diagrama, se utiliza una escala logarítmica para representar la presión. La curva de fusión (línea azul) del H_2O es atípica, ya que se inclina hacia la izquierda cuando la presión aumenta, lo cual indica que, en el caso del agua, el punto de fusión *disminuye* cuando aumenta la presión. Este comportamiento inusual ocurre porque el agua está entre las muy pocas sustancias cuya forma líquida es más compacta que su forma sólida, como aprendimos en la sección 11.2.



► **FIGURA 11.28 Diagrama de fases del H_2O.** Observe que se empleó una escala lineal para representar la temperatura, y una escala logarítmica para representar la presión.

Si la presión se mantiene constante a 1 atm, es posible moverse de la región sólida a líquida o gaseosa del diagrama de fases mediante un cambio en la temperatura, como es de esperarse por nuestros cotidianos encuentros con el agua. El punto triple del H_2O se encuentra a una presión relativamente baja, 0.00603 atm. Debajo de esta presión, el agua líquida no es estable y el hielo se sublima a vapor de agua por calentamiento. Esta propiedad del agua se utiliza para secar los alimentos y bebidas “por congelación”. El alimento o la bebida se congela a un temperatura menor a 0 °C, después se coloca en una cámara de baja presión (por debajo de 0.00603 atm) y entonces se calienta para que el agua se sublime, deshidratando así al alimento o la bebida.

El diagrama de fases del CO_2 se muestra en la ▼ **FIGURA 11.29**. La curva de fusión (línea azul) se comporta de manera usual, inclinándose a la derecha cuando la presión aumenta. La presión es relativamente alta en el punto triple, 5.11 atm, entonces el CO_2 no existe como líquido a 1 atm, lo cual significa que el CO_2 sólido no se funde al calentarse, pero sí se sublima. Así, el CO_2 no tiene un punto de fusión normal; en vez de ello, tiene un punto de sublimación normal, −78.5 °C. Como el CO_2 se sublima en lugar de fundirse cuando absorbe energía a presiones ordinarias, entonces el CO_2 sólido (hielo seco) es un buen refrigerante.

EJERCICIO RESUELTO 11.5 Interpretación de un diagrama de fases

Utilice el diagrama de fases del metano, CH_4, que se muestra en la ▼ **FIGURA 11.30** para responder a las siguientes preguntas. ***a***) ¿Cuáles son la temperatura y la presión aproximadas del punto crítico? ***b***) ¿Cuáles son la temperatura y la presión aproximadas del punto triple? ***c***) ¿El metano es un sólido, líquido o gas a 1 atm y a 0 °C? ***d***) Si el metano sólido a 1 atm se calienta manteniendo constante la presión, ¿se derrite o se sublima? ***e***) Si el metano a 1 atm y a 0 °C se comprime hasta que ocurra un cambio de fase, ¿en qué estado se encontrará el metano cuando la compresión sea completa?

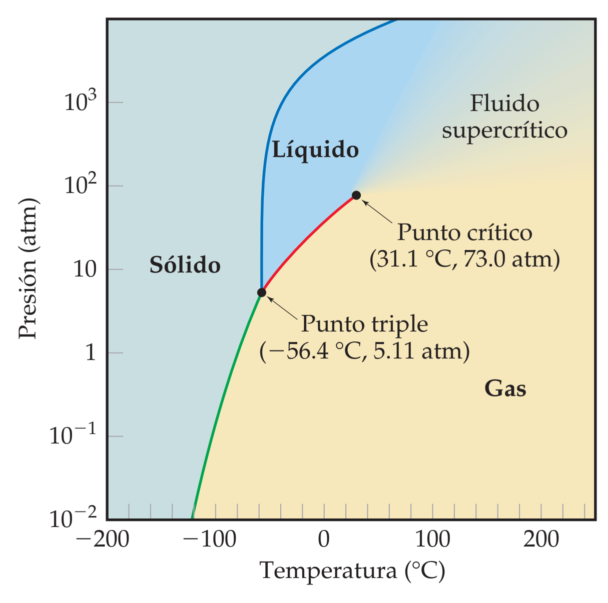
SOLUCIÓN

Análisis Se pide identificar las características clave del diagrama de fases y usarlo para deducir qué cambios de fase ocurren cuando suceden modificaciones específicas en la presión y la temperatura.

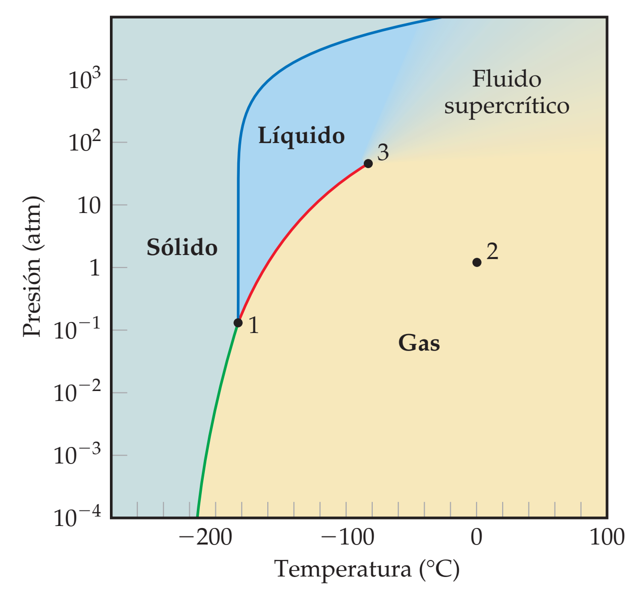
Estrategia Se deben identificar los puntos triple y crítico en el diagrama, y también identificar cuál fase existe a temperaturas y presiones específicas.

Solución

a) El punto crítico es el punto donde coexisten las fases líquida, gaseosa y el fluido supercrítico. Y en el diagrama de fases está marcado como el punto 3, localizado aproximadamente a −80 °C y 50 atm.



▲ **FIGURA 11.29 Diagrama de fases del CO_2.** Observe que se emplea una escala lineal para representar la temperatura, y una escala logarítmica para la presión.



▲ **FIGURA 11.30 Diagrama de fases del CH_4.** Observe que se utiliza una escala lineal para representar la temperatura, y una escala logarítmica para la presión.

b) El punto triple es el punto donde coexisten las fases sólida, líquida y gaseosa. Está marcado como punto 1 en el diagrama de fases, y se localiza aproximadamente en −180 °C y 0.1 atm.
c) La intersección de 0 °C y 1 atm está indicado como el punto 2 en el diagrama de fases. También está dentro de la región gaseosa del diagrama de fases.
d) Si el inicio está en la región sólida en $P = 1$ atm con movimiento horizontal (significa que se mantiene la presión constante), primero se cruza la región líquida, en $T \approx -180$ °C, y después en la región gaseosa, en $T \approx -160$ °C. Por lo tanto, el metano sólido fusiona cuando la presión es 1 atm. (Para que el metano se sublime, la presión debe estar por debajo de la presión del punto triple).
e) Al moverse verticalmente hacia arriba, desde el punto 2, el cual está a 1 atm y a 0 °C, el primer cambio de fase es de gaseoso a fluido supercrítico. Este cambio de fase ocurre al exceder la presión crítica (~50 atm).

Comprobación La presión y la temperatura en el punto crítico son más altas que las del punto triple, como se esperaba. El metano es el principal componente del gas natural. Entonces parece razonable que el metano exista como un gas a 1 atm y a 0 °C.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice el diagrama de fases del metano para responder las siguientes preguntas. ***a***) ¿Cuál es el punto de ebullición normal del metano? ***b***) ¿En qué intervalo de presiones se sublima el metano? ***c***) ¿Por arriba de qué temperatura no existe el metano líquido?
Respuestas: ***a***) −162 °C; ***b***) Se sublima siempre que la presión sea menor que 0.1 atm; ***c***) la temperatura más alta a la cual un líquido puede existir está definida por la temperatura crítica. Así, no se espera encontrar metano líquido cuando la temperatura sea más alta que −80 °C.

11.7 | CRISTALES LÍQUIDOS

En 1888, el botánico austriaco Frederick Reinitzer descubrió que el compuesto orgánico benzoato de colesterilo tiene una interesante e inusual propiedad, que se muestra en la ▼ **FIGURA 11.31**. El benzoato de colesterilo fusiona a 145 °C, formando un líquido lechoso y viscoso; a 179 °C el líquido lechoso se vuelve transparente y permanece así a temperaturas superiores a 179 °C. Al enfriarse, el líquido transparente se vuelve viscoso y lechoso a 179 °C, y el líquido lechoso se solidifica a 145 °C. El trabajo de Reinitzer representa el primer reporte sistemático de un **cristal líquido**, término que ahora se emplea para designar al estado lechoso y viscoso.

Algunas sustancias como el benzoato de colesterilo al calentarse, en vez de pasar directamente de la fase sólida a la líquida lo hacen mediante una fase cristalina líquida intermedia que tiene algo de la estructura de sólidos y algo de la libertad de movimiento de los líquidos. Debido al ordenamiento parcial, los cristales líquidos pueden ser viscosos y tener propiedades intermedias entre los sólidos y los líquidos. La región en la cual se exhiben estas propiedades está señalada por marcadas temperaturas de transición, como en la muestra de Reinitzer.

Actualmente los cristales líquidos se utilizan como sensores de presión y de temperatura, y como pantallas en relojes digitales y laptops. Se emplean en tales aplicaciones porque las débiles fuerzas intermoleculares que unen a las moléculas en la fase cristalina líquida se ven afectadas fácilmente por cambios en la temperatura, la presión y los campos eléctricos.

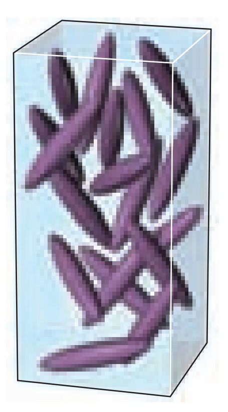


145 °C < T < 179 °C
Fase líquida cristalina



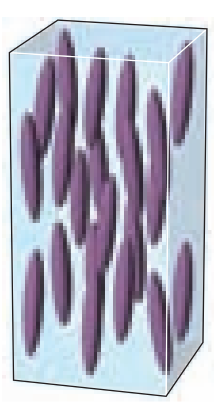
T > 179 °C
Fase líquida

► **FIGURA 11.31 El benzoato de colesterilo en sus estados líquido y líquido cristalino.**



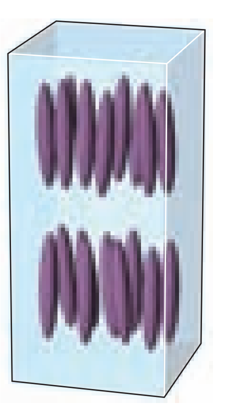
Fase líquida

Moléculas en arreglos aleatorios



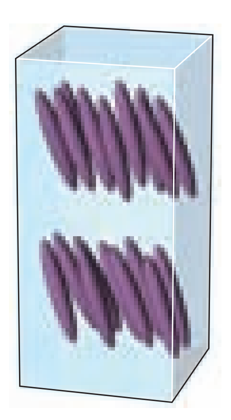
Fase líquida cristalina nemática

Largos ejes moleculares alineados, pero con extremos no alineados



Fase líquida cristalina esméctica A

Moléculas alineadas en capas, largos ejes moleculares perpendiculares a los planos de las capas



Fase líquida cristalina esméctica C

Moléculas alineadas en capas, largos ejes moleculares inclinados con respecto a los planos de las capas

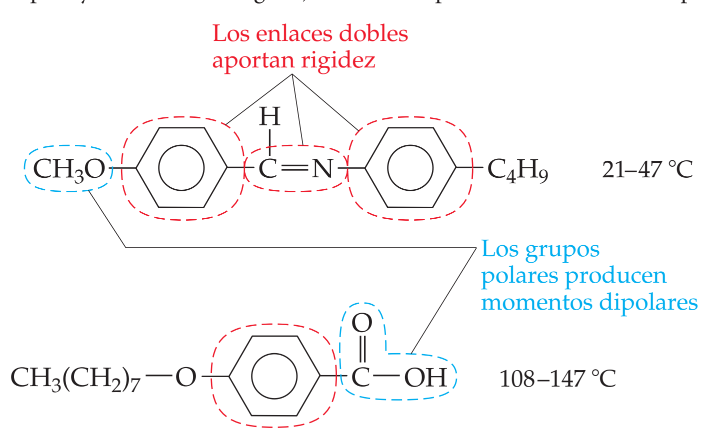
▲ **FIGURA 11.32 Orden molecular en cristales líquidos nemáticos y esmécticos.** En la fase líquida de cualquier sustancia, las moléculas tienen arreglos aleatorios, mientras que en las fases líquidas cristalinas las moléculas se acomodan en una forma parcialmente ordenada.

Tipos de cristales líquidos

Es frecuente que las sustancias que forman cristales líquidos estén compuestas de moléculas tipo varillas con rigidez en su parte media. En la fase líquida, estas moléculas se orientan aleatoriamente. En contraste, durante la fase líquida cristalina, las moléculas se acomodan en patrones específicos como se muestra en la ▲ **FIGURA 11.32**. Dependiendo de la naturaleza del ordenamiento, los cristales líquidos se clasifican como nemáticos, esmécticos A, esmécticos C o colestéricos.

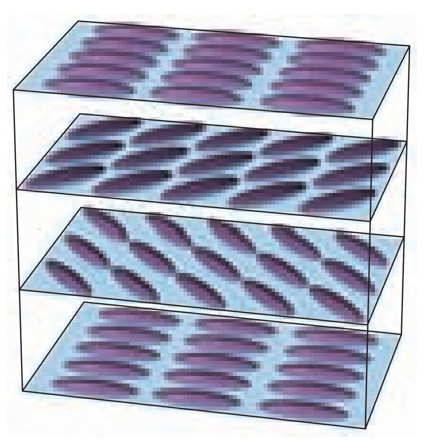
En un **cristal líquido nemático**, las moléculas están alineadas de manera que sus largos ejes apunten en la misma dirección pero sin que sus extremos tengan alineación entre sí. En los **cristales líquidos esméctico A** y **esméctico C**, las moléculas mantienen el alineamiento de sus largos ejes como en los cristales nemáticos, pero además se aglomeran en capas.

En la ▼ **FIGURA 11.33** se muestran dos moléculas que exhiben fases líquidas cristalinas. Los largos de estas moléculas son mucho mayores que sus anchos. Los enlaces dobles, incluyendo aquellos en los anillos del benceno, dan rigidez a las moléculas; y los anillos, puesto que son planos, ayudan a que las moléculas se aglomeren entre sí. Los grupos polares CH_3O y COOH originan interacciones dipolo-dipolo y promueven la alineación de las moléculas. Así, las moléculas se ordenan a sí mismas, de manera natural, a lo largo de sus ejes. Sin embargo, ellas pueden girar alrededor de sus ejes y deslizarse paralelamente unas con otras. En los cristales líquidos esmécticos, las fuerzas intermoleculares (fuerzas de dispersión, atracciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno) limitan la capacidad de las moléculas para deslizarse entre sí.

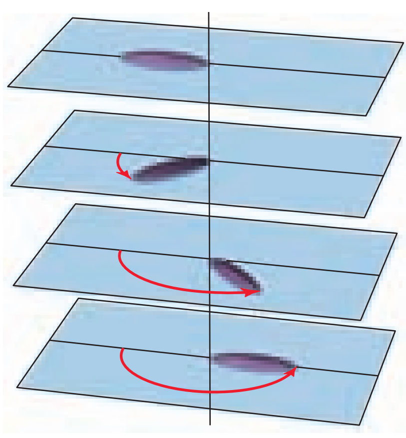




▲ **FIGURA 11.33 Estructura molecular y rango de temperaturas del cristal líquido para dos típicos materiales cristalinos líquidos.**



En un cristal líquido colestérico, las moléculas se acomodan en capas; el largo eje de cada molécula se orienta paralelo a sus vecinos dentro de la misma capa

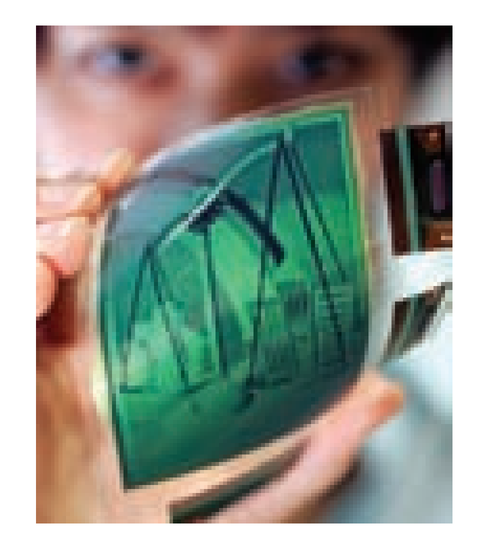


Dirección de rotación de las moléculas de una capa a la siguiente; se genera un patrón en espiral como la rosca de un tornillo

▶ **FIGURA 11.34 Orden molecular en un cristal líquido colestérico.**

En un **cristal líquido colestérico**, las moléculas se acomodan en capas, con sus largos ejes paralelos a las otras moléculas dentro de la misma capa.* Al moverse de una capa a la siguiente, la orientación de las moléculas gira, lo que da como resultado un patrón en espiral como se muestra en la ▲ **FIGURA 11.34**. Estos cristales líquidos se nombran así debido a que muchos derivados del colesterol adoptan esta estructura.

El arreglo molecular en los cristales líquidos colestéricos produce inusuales patrones coloridos ante la luz visible. Los cambios en la temperatura y en la presión alteran el orden, y en consecuencia, el color. Los cristales líquidos colestéricos se emplean para monitorear cambios de temperatura en situaciones donde no son factibles los métodos convencionales. Por ejemplo, gracias a ellos es posible detectar sitios calientes en circuitos microelectrónicos, lo que podría señalar la presencia de fallas. También pueden adaptarse como termómetros para medir la temperatura de la piel en los niños. Como también es posible fabricar pantallas de cristal líquido colestérico que utilizan poca energía, actualmente se investiga su posible uso como papel electrónico (◀ **FIGURA 11.35**).



▲ **FIGURA 11.35 Papel electrónico (e-paper), producto de la tecnología de cristal líquido colestérico.**

EJERCICIO RESUELTO 11.6 Propiedades de cristales líquidos

¿Cuál de estas sustancias es más probable que exhiba un comportamiento cristalino líquido?

$$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$$

i.

$$CH_3CH_2-C_6H_4-N=N-C_6H_4-C(=O)-OCH_3$$

ii.

$$C_6H_5-CH_2-C(=O)-O^-Na^+$$

iii.

*Algunas veces, a los cristales líquidos colestéricos se les llama fases nemáticas quirales porque las moléculas de cada plano adoptan un arreglo similar al de un cristal líquido nemático.

SOLUCIÓN

Análisis Se tienen tres moléculas con diferentes estructuras, y se pide determinar cuál de ellas tiene mayor probabilidad de ser una sustancia cristalina líquida.

Estrategia Es necesario identificar todas las características estructurales que podrían inducir un comportamiento cristalino líquido.

Solución La molécula **i** no tiene posibilidades de ser cristalina líquida porque la ausencia de enlaces dobles y/o triples la hace flexible en lugar de rígida. La molécula **iii** es iónica y los generalmente altos puntos de fusión de los materiales iónicos hacen poco probable que esta sustancia sea cristalina líquida. La molécula **ii** tiene el característico largo eje y los tipos de características estructurales que se observan con frecuencia en los cristales líquidos: la molécula tiene la forma de varilla, enlaces dobles y anillos tipo benceno que le dan rigidez, y el grupo $COOCH_3$ polar produce un momento dipolar.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Sugiera una razón de por qué el decano

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

no muestra un comportamiento cristalino líquido.

Respuesta: Como rotación puede ocurrir con respecto a los enlaces individuales carbono-carbono las moléculas cuya columna consiste principalmente de enlaces sencillos C—C son muy flexibles; las moléculas tienden a enrollarse en forma aleatoria y, así, no tienen el tipo de varilla.

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

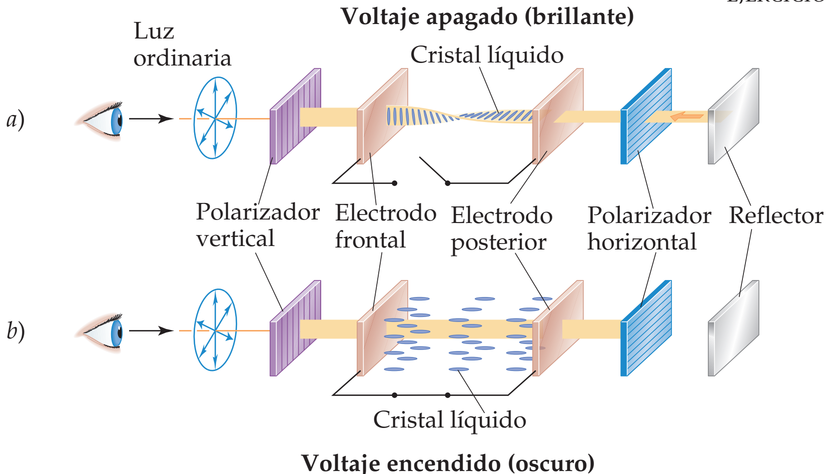
Pantallas de cristal líquido

Las pantallas de cristal líquido (LCD) son de amplio uso en aparatos electrónicos como relojes, calculadoras y monitores de computadora. Estas aplicaciones son posibles gracias a que un campo eléctrico aplicado cambia la orientación de las moléculas del cristal líquido y afecta las propiedades ópticas del dispositivo.

Las LCD tienen una variedad de diseños, pero la estructura típica se muestra en la ▼ **FIGURA 11.36**. Una delgada capa (5-20 μm) de material cristal líquido se coloca entre electrodos transparentes de cristal, eléctricamente conductores. La luz ordinaria pasa a través de un polarizador vertical que solo permite que la luz pase en el plano vertical. Mediante un proceso especial durante la fabricación, las moléculas del cristal líquido se orientan de manera que las moléculas del electrodo frontal tengan orientación vertical y aquellas en el electrodo posterior tengan orientación horizontal. La orientación de las moléculas entre los dos electrodos varía sistemáticamente de la vertical a la horizontal, como se muestra en la figura 11.36*a*). El plano de polarización de la luz se hace girar 90° cuando esta pasa por la capa de cristal líquido, de manera que se encuentre en la correcta orientación para pasar por el polarizador horizontal. En la pantalla de un reloj, un espejo rebota la luz, y esta rehace su trayectoria, permitiendo que brille el dispositivo. Cuando se aplica voltaje a las placas, las moléculas cristalinas líquidas se alinean con el voltaje, como se muestra en la figura 11.36*b*). Entonces los rayos de luz no están adecuadamente orientados para pasar por el polarizador horizontal, y el dispositivo queda oscuro. A las pantallas de este tipo se les llama de "trenzado nemático". Como el nombre implica, los materiales que funcionan como cristales líquidos nemáticos se emplean para esta aplicación.

Las pantallas de cristal líquido para computadoras y televisores utilizan una fuente luminosa en lugar del reflector, pero el principio es el mismo. La pantalla está dividida en un gran número de minúsculas celdas, con los voltajes en los puntos de la superficie de la pantalla controlados por transistores hechos de delgadas películas de silicio amorfo. Los filtros de color rojo-verde-azul se emplean para generar la totalidad de los colores. La pantalla se mantiene a una frecuencia cercana a 60 Hz, de manera que pueda cambiar rápidamente con respecto a la respuesta de tiempo del ojo humano. Las pantallas de este tipo son notables logros técnicos basados en la combinación de descubrimientos científicos e ingeniería creativa.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 11.68, 11.86



◀ **FIGURA 11.36 Ilustración esquemática de la operación de una pantalla de cristal líquido de trenzado nemático (LCD).** *a*) Cuando se apaga el voltaje, las moléculas en el cristal líquido se alinean, de tal forma que giran 90° la polarización de la luz. Esta alineación permite que la luz pase a través de los polarizadores vertical y horizontal antes de reflejarse e invertir su trayectoria para dar una pantalla brillante. *b*) Cuando se aplica un voltaje a los electrodos, las moléculas del cristal líquido se alinean paralelas a la trayectoria luminosa. En este estado la luz retiene su polarización vertical y no puede pasar por el polarizador horizontal. Por lo tanto, queda oscura el área cubierta por el electrodo frontal.

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO **Conjunción de conceptos**

La sustancia CS_2 tiene un punto de fusión de −110.8 °C y un punto de ebullición de 46.3 °C. Su densidad a 20 °C es de 1.26 g/cm^3. Se trata de una sustancia muy inflamable. ***a***) ¿Cuál es el nombre de este compuesto? ***b***) Mencione las fuerzas intermoleculares que experimentan las moléculas de CS_2 entre sí. ***c***) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de este compuesto en aire (tendrá que determinar cuáles son los productos de oxidación más probables). ***d***) La temperatura y presión críticas del CS_2 son 552 K y 78 atm, respectivamente. Compare estos valores con los del CO_2 (tabla 11.5), y comente los posibles orígenes de las diferencias. ***e***) ¿La densidad del CS_2 a 40 °C sería mayor o menor que a 20 °C? ¿Qué explica la diferencia?

SOLUCIÓN

a) El compuesto se llama disulfuro de carbono, en analogía con el nombre de otros compuestos moleculares binarios como el dióxido de carbono. (Sección 2.8)

b) Solo las fuerzas de dispersión afectan al CS_2; no tiene un momento dipolar, de acuerdo con su forma molecular, y evidentemente no puede tener un enlace de hidrógeno.

c) Los productos de la combustión más probables serán el CO_2 y el SO_2. (Sección 3.2) En ciertas condiciones podría formarse SO_3, pero sería el producto menos probable. Así, se tiene la siguiente ecuación para la combustión:

$$CS_2(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,SO_2(g)$$

d) La temperatura y presión críticas del CS_2 (552 K y 78 atm) son más elevadas que las del CO_2 de acuerdo con la tabla 11.5 (304 K y 73 atm). La diferencia en las temperaturas críticas es muy notable. Los valores más elevados del CS_2 surgen de las atracciones de dispersión que son mayores entre las moléculas del CS_2, comparadas con las del CO_2. Estas atracciones más intensas se deben al mayor tamaño del azufre, comparado con el oxígeno y, por lo tanto, a su mayor polarizabilidad.

e) La densidad sería menor a temperaturas más elevadas. La densidad disminuye cuando la temperatura aumenta, porque las moléculas tienen energías cinéticas más altas. Sus movimientos más energéticos dan como resultado distancias promedio más grandes entre las moléculas, lo que se traduce en densidades más bajas.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 11.1 Por lo general, las sustancias que son gases o líquidos a temperatura ambiente están compuestas por moléculas. En los gases, las fuerzas intermoleculares de atracción son mínimas en comparación con las energías cinéticas de las moléculas; así, las moléculas están muy separadas y se encuentran en un constante movimiento caótico. En los líquidos, las **fuerzas intermoleculares** son lo suficientemente fuertes para mantener a las moléculas muy juntas; no obstante, las moléculas tienen libertad de movimiento unas con respecto a otras. En los sólidos, las fuerzas atractivas intermoleculares son lo suficientemente intensas para restringir el movimiento molecular y obligar a que las partículas ocupen ubicaciones específicas dentro en un arreglo tridimensional.

SECCIÓN 11.2 Entre las moléculas neutras existen tres tipos de fuerzas intermoleculares: **fuerzas de dispersión, fuerzas dipolo-dipolo** y **enlaces de hidrógeno**. Las fuerzas de dispersión operan entre todas las moléculas (y átomos, para sustancias atómicas como el He, Ne, Ar, etcétera). Conforme aumenta la masa molecular, se incrementa la **polarizabilidad** de una molécula, lo cual origina fuerzas de dispersión más intensas. La configuración molecular también es un factor importante. Las fuerzas dipolo-dipolo aumentan en intensidad al incrementarse la polaridad de la molécula. El enlace de hidrógeno ocurre en los compuestos que contienen enlaces O—H, N—H y F—H. Por lo general, los enlaces de hidrógeno son más fuertes que las fuerzas dipolo-dipolo o de dispersión. Las **fuerzas ion-dipolo** son importantes en disoluciones en las cuales los compuestos iónicos se disuelven en disolventes polares.

SECCIÓN 11.3 Cuanto más intensas sean las fuerzas intermoleculares, mayor será la **viscosidad**, o la resistencia a fluir, de un líquido. La tensión superficial de un líquido también aumenta al incrementarse la intensidad de las fuerzas intermoleculares. La **tensión superficial** es una medida de la tendencia de un líquido a mantener un área de superficie mínima. La adhesión de un líquido a las paredes de un tubo estrecho y la cohesión de un líquido explican la **acción capilar** y la formación de un menisco en la superficie de un líquido.

SECCIÓN 11.4 Una sustancia puede existir en más de un estado de la materia o fase. Los **cambios de fase** son las transformaciones de una fase a otra. Los cambios de un sólido a un líquido (fusión), de sólido a gas (sublimación) y de líquido a gas (vaporización) son procesos endotérmicos. Así, el **calor de fusión**, el **calor de sublimación** y el **calor de vaporización** son cantidades positivas. Los procesos inversos (congelación, deposición y condensación) son exotérmicos. Un gas no se puede licuar mediante la aplicación de presión si la temperatura se encuentra por arriba de su **temperatura crítica**. La presión necesaria para licuar un gas a su temperatura crítica se denomina **presión crítica**. Cuando la temperatura excede la temperatura crítica y la presión rebasa la presión crítica, las fases líquida y gaseosa no pueden distinguirse y la sustancia se encuentra en un estado llamado **fluido supercrítico**.

SECCIÓN 11.5 La **presión de vapor** de un líquido indica la tendencia de este a evaporarse. La presión de vapor es la presión parcial del vapor cuando se encuentra en **equilibrio dinámico** con el líquido. En equilibrio, la velocidad de transferencia de las moléculas del líquido al vapor es igual a la velocidad de transferencia del vapor al líquido. Cuanto mayor es la presión de vapor de un líquido, más fácilmente se evaporará este y será más **volátil**. La presión de vapor aumenta de forma no lineal con la temperatura. La ebullición ocurre cuando la presión de vapor es igual a la presión externa. El **punto de ebullición normal** es la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a 1 atm.

SECCIÓN 11.6 Los equilibrios entre las fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia, como una función de la temperatura y la presión, se

pueden representar mediante un **diagrama de fases**. Una recta indica el equilibrio entre dos fases. Por lo general, la recta que pasa por el punto de fusión tiene una pendiente que se inclina ligeramente hacia la derecha al aumentar la presión, debido a que por lo regular el sólido es más denso que el líquido. El punto de fusión a 1 atm es el **punto de fusión normal**. El punto en el diagrama en el que las tres fases coexisten en equilibrio se conoce como **punto triple**.

SECCIÓN 11.7 Un **cristal líquido** es una sustancia que muestra una o más fases ordenadas a una temperatura superior al punto de fusión del sólido. En un **cristal líquido nemático** las moléculas están alineadas en una dirección común, pero los extremos de las moléculas no se encuentran alineados. En un cristal líquido esméctico, los extremos de las moléculas están alineados y así las moléculas forman capas. En **cristales líquidos esmécticos A** los largos ejes moleculares se alinean perpendiculares a las capas. En **cristales líquidos esmécticos C** los largos ejes moleculares están inclinados con respecto a las capas. Un **cristal líquido colestérico** está compuesto de moléculas alineadas paralelamente entre sí dentro de una capa, como lo hacen en las fases cristalinas líquidas nemáticas, pero la dirección de alineación gira de una capa a la siguiente para formar una estructura helicoidal. En general, las sustancias que forman cristales líquidos están compuestas de moléculas rígidas, de formas elongadas, así como de grupos polares para ayudar en la alineación de las moléculas en las interacciones dipolo-dipolo.

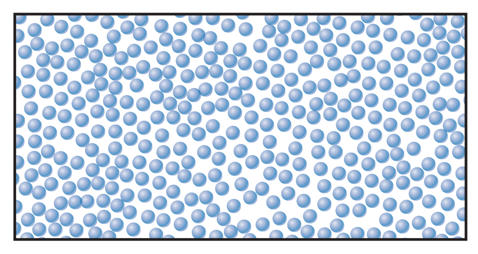
HABILIDADES CLAVE

- Identificar las interacciones atractivas intermoleculares (dispersión, dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno, ion-dipolo) que existen entre las moléculas o iones, con base en su composición y estructura molecular, y comparar las magnitudes relativas de estas fuerzas intermoleculares. (Sección 11.2)
- Explicar el concepto de polarizabilidad y cómo esta se relaciona con las fuerzas de dispersión. (Sección 11.2)
- Explicar los conceptos de viscosidad y tensión superficial en los líquidos. (Sección 11.3)
- Conocer los nombres de los distintos cambios de fase para una sustancia pura. (Sección 11.4)
- Interpretar las curvas de calentamiento y calcular las cantidades relativas a la temperatura y las entalpías en los cambios de fase. (Sección 11.4)
- Definir la presión crítica, temperatura crítica, presión de vapor, punto de ebullición normal, punto de fusión normal, punto crítico y punto triple. (Secciones 11.5 y 11.6)
- Interpretar y esquematizar los diagramas de fases. Explicar cómo el diagrama de fases del agua difiere del diagrama de la mayoría de las demás sustancias y por qué. (Sección 11.6)
- Entender cómo los arreglos moleculares característicos de los cristales líquidos nemáticos, esmécticos y colestéricos difieren de los líquidos ordinarios y entre sí. Reconocer las características de las moléculas que favorecen la formación de fases cristalinas líquidas. (Sección 11.7)

EJERCICIOS

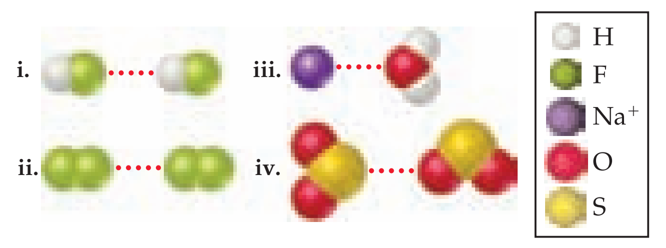
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

11.1 ¿El diagrama



describe mejor un sólido cristalino, un líquido o un gas? Explique. [Sección 11.1]

11.2 ***a***) ¿Qué tipo de fuerza atractiva intermolecular se muestra en cada uno de los siguientes casos?



b) Prediga cuál de las cuatro interacciones es la más débil. [Sección 11.2]

11.3 ¿Espera que la viscosidad del glicerol, $C_3H_5(OH)_3$, sea mayor o menor que la del 1-propanol C_3H_7OH? Explique. [Sección 11.3]

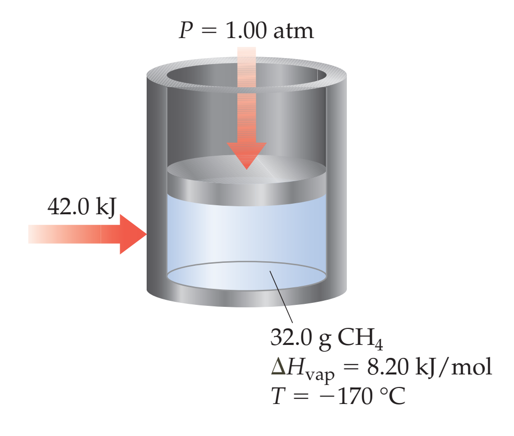


a) Glicerol

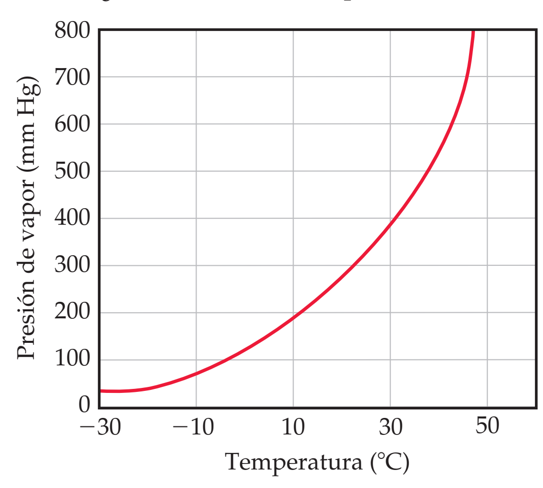


b) 1-propanol

11.4 Si 42 kJ de calor se adicionan a una muestra de 32.0 g de metano líquido a 1 atm de presión y a una temperatura de −170 °C, ¿cuál es el estado final y la temperatura del metano cuando el sistema llega al equilibrio? Suponga que no hay pérdidas de calor hacia el entorno. El punto de ebullición normal del metano es −161.5 °C. Los calores específicos del metano líquido y gaseoso son 3.48 y 2.22 J/g-K, respectivamente. [Sección 11.4]

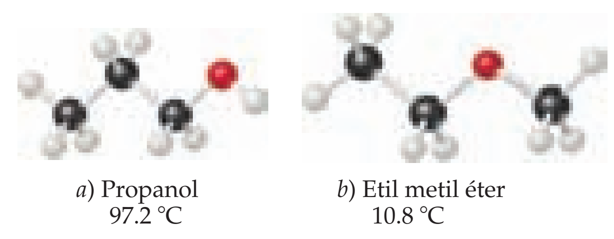


11.5 Usando esta gráfica de los datos de CS_2,



determine ***a***) la presión de vapor aproximada del CS_2 a 30 °C, ***b***) la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a 300 torr, ***c***) el punto normal de ebullición del CS_2. [Sección 11.5]

11.6 Las moléculas

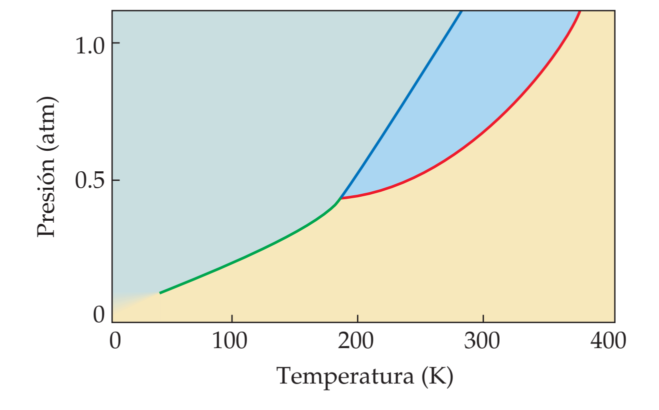


a) Propanol 97.2 °C

b) Etil metil éter 10.8 °C

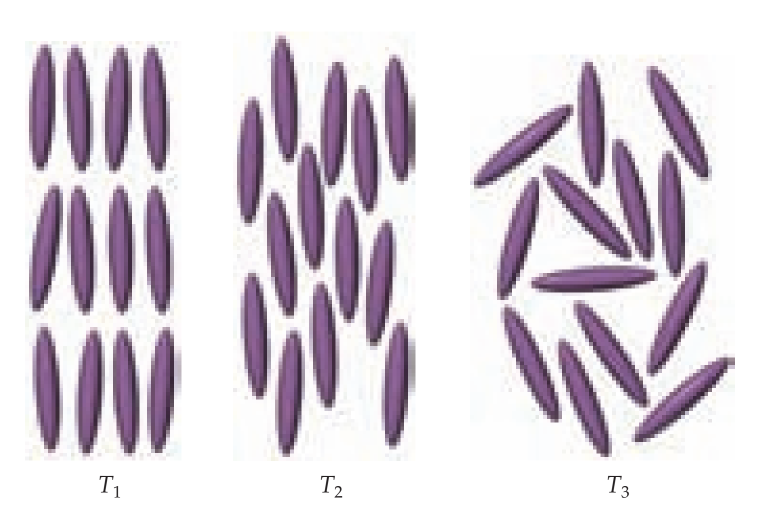
tienen la misma fórmula molecular (C_3H_8O) pero tienen diferentes puntos de ebullición normales, como se muestra. Explique la diferencia entre los puntos de ebullición. [Secciones 11.2 y 11.5]

11.7 El diagrama de fases de una sustancia hipotética es



a) Estime el punto de ebullición normal y el punto de congelación de la sustancia.
b) ¿Cuál es el estado físico de la sustancia en las siguientes condiciones: **i.** $T = 150$ K, $P = 0.2$ atm, **ii.** $T = 100$ K, $P = 0.8$ atm, **iii.** $T = 300$ K, $P = 1.0$ atm?
c) ¿Cuál es el punto triple de la sustancia? [Sección 11.6]

11.8 A tres diferentes temperaturas, T_1, T_2 y T_3, las moléculas en un cristal líquido se alinean de estas maneras:



a) ¿En cuál temperatura o temperaturas la sustancia se encuentra en un estado cristalino líquido? A estas temperaturas, ¿qué tipo de fase cristalina líquida está representada?
b) ¿Qué temperatura es la mayor de las tres?

COMPARACIONES MOLECULARES DE LOS GASES, LÍQUIDOS Y SÓLIDOS (sección 11.1)

11.9 Clasifique los tres estados de la materia de acuerdo con: ***a***) desorden molecular creciente y ***b***) atracciones intermoleculares crecientes. ***c***) ¿Cuál es el estado de la materia más fácil de comprimir?

11.10 ***a***) ¿Cómo se compara la energía cinética promedio de las moléculas con la energía de atracción promedio entre las moléculas en sólidos, líquidos y gases? ***b***) ¿Por qué el incremento de la temperatura ocasiona que una sustancia sólida modifique de manera sucesiva su estado sólido a líquido y luego a gas? ***c***) ¿Qué le sucede a un gas si se le coloca a presión extremadamente alta?

11.11 Acomode las sustancias CCl_4, Si y Ar en orden creciente de su punto de ebullición.

11.12 Clasifique las sustancias Ga, Ne y Br_2 en orden creciente de su punto de ebullición.

11.13 A temperatura y presión estándar los volúmenes molares de los gases Cl_2 y NH_3 son 22.06 L y 22.40 L, respectivamente. ***a***) Considerando las diferentes masas moleculares, los momentos dipolares y las configuraciones moleculares, ¿por qué sus volúmenes molares casi son iguales? ***b***) Al enfriarse a 160 K, ambas sustancias forman sólidos cristalinos. ¿Espera que los volúmenes mo-

lares disminuyan o se incrementen al enfriarlas a 160 K? ***c***) Las densidades del Cl_2 y del NH_3 cristalinos a 160 K son 2.02 g/cm^3 y 0.84 g/cm^3, respectivamente. Calcule sus volúmenes molares. ***d***) ¿Los volúmenes molares en el estado sólido tienen valores similares a aquellos en el estado gaseoso? Explique. ***e***) ¿Esperaría que los volúmenes molares en el estado líquido sean más cercanos a los del estado sólido o a los del estado gaseoso?

11.14 El ácido benzoico, C_6H_5COOH, funde a 122 °C. La densidad en el estado líquido a 130 °C es 1.08 g/cm^3. La densidad del ácido benzoico sólido a 15 °C es de 1.266 g/cm^3. ***a***) ¿En cuál de estos dos estados es más grande la distancia promedio entre las moléculas? ***b***) Explique la diferencia en las densidades a las dos temperaturas en términos de la energías cinéticas relativas de las moléculas.

FUERZAS INTERMOLECULARES (sección 11.2)

11.15 ¿Qué tipo de fuerza de atracción intermolecular opera entre ***a***) todas las moléculas, ***b***) moléculas polares, ***c***) el átomo de hidrógeno de un enlace polar y un pequeño átomo electronegativo cercano?

11.16 De acuerdo con lo que ha aprendido en relación con las fuerzas intermoleculares, ¿podría decir que la materia es fundamentalmente atraída o repelida por otra materia?

11.17 Describa las fuerzas intermoleculares que deben superarse para convertir cada una de estas sustancias de un líquido a un gas: ***a***) SO_2, ***b***) CH_3COOH, ***c***) H_2S.

11.18 ¿Qué tipo de fuerza intermolecular describe las siguientes diferencias en cada caso? ***a***) El CH_3OH hierve a 65 °C; CH_3SH hierve a 6 °C. ***b***) El Xe es líquido a presión atmosférica y 120 K, mientras que el Ar es un gas en las mismas condiciones. ***c***) El Kr, cuya masa atómica es 84, hierve a 120.9 K, mientras que el Cl_2, cuya masa molecular es de aproximadamente 71, hierve a 238 K. ***d***) La acetona hierve a 56 °C, mientras que el 2-metilpropano hierve a −12 °C.

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

Acetona 2-metilpropano

11.19 ***a***) ¿Qué significa el término *polarizabilidad*? ***b***) ¿Cuál de los siguientes átomos esperaría usted que fuera más polarizable: N, P, As, Sb? Explique. ***c***) Acomode las siguientes moléculas en orden de polarizabilidad creciente: $GeCl_4$, CH_4, $SiCl_4$, SiH_4 y $GeBr_4$. ***d***) Prediga el orden de los puntos ebullición de las sustancias en el inciso *c*).

11.20 Verdadero o falso:

a) En el caso de moléculas con masas moleculares similares, las fuerzas de dispersión se hacen más intensas conforme las moléculas se vuelven más polarizables.

b) En el caso de los gases nobles, las fuerzas de dispersión disminuyen y los puntos de ebullición se elevan conforme uno desciende por la columna de la tabla periódica.

c) En términos de las fuerzas atractivas totales para una sustancia dada, las interacciones dipolo-dipolo, cuando están presentes, siempre son mayores que las fuerzas de dispersión.

d) Si todos los demás factores permanecen iguales, las fuerzas de dispersión entre moléculas lineales son mayores que las fuerzas de dispersión entre moléculas cuyas configuraciones son casi esféricas.

11.21 ¿Qué miembro de los siguientes pares tiene la mayor fuerza de dispersión: ***a***) H_2O o H_2S, ***b***) CO_2 o CO, ***c***) SiH_4 o GeH_4?

11.22 ¿Qué miembro de los siguientes pares tiene la fuerza de dispersión intermolecular más intensa: ***a***) Br_2 u O_2, ***b***) $CH_3CH_2CH_2CH_2SH$ o $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2SH$, ***c***) $CH_3CH_2CH_2Cl$ o $(CH_3)_2CHCl$?

11.23 El butano y el 2-metilpropano, cuyos modelos compactos aparecen a continuación, son no polares y tienen la misma fórmula molecular, C_4H_{10}, aunque el butano tiene el punto de ebullición más alto (−0.5 °C comparado con −11.7 °C). Explique.





a) Butano *b*) 2-metilpropano

11.24 El alcohol propílico ($CH_3CH_2CH_2OH$) y el alcohol isopropílico [$(CH_3)_2CHOH$], cuyos modelos compactos aparecen a continuación, tienen puntos de ebullición de 97.2 °C y 82.5 °C, respectivamente. Explique por qué el punto de ebullición del alcohol propílico es más alto, aun cuando ambos tienen la fórmula molecular de C_3H_8O.





a) Alcohol propílico *b*) Alcohol isopropílico

11.25 ***a***) ¿Qué átomos debe contener una molécula para participar en un enlace de hidrógeno con otras moléculas del mismo tipo? ***b***) ¿Cuál de las siguientes moléculas puede formar un enlace de hidrógeno con otras moléculas del mismo tipo: CH_3F, CH_3NH_2, CH_3OH, CH_3Br?

11.26 Explique la diferencia en los puntos de ebullición en cada par: ***a***) HF (20 °C) y HCl (−85 °C), ***b***) $CHCl_3$ (61 °C) y $CHBr_3$ (150 °C), ***c***) Br_2 (59 °C) y ICl (97 °C).

11.27 El etilenglicol ($HOCH_2CH_2OH$), la principal sustancia en un anticongelante, tiene un punto de ebullición normal de 198 °C. En comparación, el alcohol etílico (CH_3CH_2OH) hierve a 78 °C a presión atmosférica. El éter dimetílico de etilenglicol ($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$) tiene un punto de ebullición normal de 83 °C, y el etil metil éter ($CH_3CH_2OCH_3$) tiene un punto de ebullición normal de 11 °C. ***a***) Explique por qué reemplazar un hidrógeno en el oxígeno por el grupo CH_3 por lo general da como resultado un punto de ebullición más bajo. ***b***) ¿Cuáles son los factores más importantes responsables de la diferencia en los puntos de ebullición de los dos éteres?

11.28 Identifique el tipo o los tipos de fuerzas intermoleculares presentes en cada sustancia y seleccione la sustancia de cada par que tiene el punto de ebullición más alto: ***a***) propano C_3H_8 o *n*-butano C_4H_{10}, ***b***) éter dietílico $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ o 1-butanol $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, ***c***) dióxido de azufre SO_2 o trióxido de azufre SO_3, ***d***) fosgeno Cl_2CO o formaldehído H_2CO.

11.29 Consulte y compare los puntos de ebullición normales y los puntos de fusión normales de H_2O y de H_2S. ***a***) De acuerdo con estas propiedades físicas, ¿qué sustancia tiene fuerzas intermoleculares más intensas? ¿Qué tipo de fuerzas intermoleculares

existen en cada molécula? ***b***) Prediga si el H_2S sólido es más o menos denso que el H_2S líquido. ¿Cómo se compara esto con el H_2O? Explique. ***c***) El agua tiene un calor específico inusualmente alto. ¿Esto se relaciona con sus fuerzas intermoleculares? Explique.

11.30 La siguiente cita sobre el amoniaco (NH_3) procede de un libro de química inorgánica: "Se estima que 26% de los enlaces de hidrógeno en el NH_3 se rompen durante la fusión, 7% durante el calentamiento desde el punto de fusión al punto de ebullición, y 67% restante durante la transferencia a la fase gaseosa en el punto de ebullición". Desde el punto de vista de la energía cinética de las moléculas, explique ***a***) ¿por qué se presenta una disminución en la energía del enlace de hidrógeno durante la fusión? y ***b***) ¿por qué la mayor parte de la pérdida de enlaces de hidrógeno ocurre en la transición del estado líquido al estado de vapor?

11.31 Ciertas sales que contienen el anión poliatómico tetraédrico, BF_4^-, son líquidos iónicos, mientras que las sales que contienen el ion tetraédrico SO_4^{2-}, más grande, no forman líquidos iónicos. Explique esta observación.

11.32 La fórmula estructural genérica para un catión 1-alquil-3-metilimidazolio es

$$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}\overset{\text{C}}{\diagup\ \diagdown\!\!\!=}\text{N}-\text{R} \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array}\right]^+$$

donde R es un grupo alquilo $-CH_2(CH_2)_n\ CH_3$. Los puntos de fusión de las sales que se forman entre el catión 1-alquil-3-metilimidazolio y el anión PF_6^- son:
R = CH_2CH_3 (p.f. = 60 °C), R = $CH_2CH_2CH_3$ (p.f. = 40 °C),
R = $CH_2CH_2CH_2CH_3$ (p.f. = 10 °C) y
R = $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ (p.f. = −61 °C). ¿Por qué el punto de fusión decrece conforme aumenta la longitud del grupo alquilo?

ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS (sección 11.3)

11.33 ***a***) Explique por qué la tensión superficial y la viscosidad disminuyen al incrementarse la temperatura. ***b***) ¿Por qué las sustancias con tensiones superficiales altas tienden también a tener viscosidades altas?

11.34 ***a***) Distinga entre las fuerzas de adhesión y las fuerzas de cohesión. ***b***) ¿Cuáles fuerzas de cohesión y adhesión están implicadas cuando una toalla de papel absorbe agua? ***c***) Explique la causa de la formación de un menisco en forma de U cuando se coloca agua en un tubo de vidrio.

11.35 Explique las siguientes observaciones: ***a***) La tensión superficial del $CHBr_3$ es mayor que la de $CHCl_3$. ***b***) Al incrementarse la temperatura, el aceite fluye más rápido a través de un tubo angosto. ***c***) Las gotas de lluvia que se concentran en el cofre de un automóvil encerado tienen una forma casi esférica. ***d***) Las gotas de aceite que se concentran en el cofre de un automóvil encerado tienen una forma casi plana.

11.36 La hidracina (H_2NNH_2), el peróxido de hidrógeno (HOOH) y el agua (H_2O) tienen tensiones superficiales excepcionalmente altas comparadas con otras sustancias de pesos moleculares similares. ***a***) Represente las estructuras de Lewis para estos tres compuestos. ***b***) ¿Qué propiedad estructural tienen en común estas sustancias y cómo explica esto sus tensiones superficiales elevadas?

11.37 Los puntos de ebullición, las tensiones superficiales y las viscosidades del agua y de varios alcoholes son:

	Punto de ebullición (°C)	Tensión superficial (J/m^2)	Viscosidad (kg/m-s)
Agua H_2O	100	7.3×10^{-2}	0.9×10^{-3}
Etanol CH_3CH_2OH	78	2.3×10^{-2}	1.1×10^{-3}
Propanol $CH_3CH_2CH_2OH$	97	2.4×10^{-2}	2.2×10^{-3}
n-butanol $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	117	2.6×10^{-2}	2.6×10^{-3}
Etilenglicol $HOCH_2CH_2OH$	197	4.8×10^{-2}	26×10^{-3}

a) Para el etanol, propanol y *n*-butanol los puntos de ebullición, las tensiones superficiales y las viscosidades se incrementan. ¿Cuál es la razón? ***b***) ¿Cómo se explica que el propanol y el etilenglicol tengan masas moleculares similares (60 contra 62 uma), aunque la viscosidad del etilenglicol sea más de 10 veces mayor que la del propanol? ***c***) ¿Cómo explica el hecho de que el agua tiene la tensión superficial más alta pero la viscosidad más baja?

11.38 ***a***) ¿Esperaría que la viscosidad del *n*-pentano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$, fuera mayor o menor que la viscosidad del *n*-hexano (3.26×10^{-4} kg/m-s de la tabla 11.4)? ***b***) Si se comparan sus viscosidades a 270 K, ¿esperaría que la viscosidad del neopentano, $(CH_3)_4C$, fuera mayor o menor que la del *n*-pentano? (Véase la figura 11.6 para observar las configuraciones de estas moléculas).

CAMBIOS DE FASE (sección 11.4)

11.39 Nombre la transición de fase en cada una de las siguientes situaciones, e indique si es exotérmica o endotérmica: ***a***) Cuando se calienta el hielo, se convierte en agua. ***b***) La ropa húmeda se seca durante un cálido día de verano. ***c***) El hielo aparece en una ventana en un frío día de invierno. ***d***) Gotas de agua aparecen en un vaso frío de cerveza.

11.40 Nombre la transición de fase en cada una de las siguientes situaciones, e indique si es exotérmica o endotérmica: ***a***) El vapor de

bromo se convierte en bromo líquido al enfriarse. ***b***) Los cristales de yodo desaparecen de un plato de evaporación colocado en una campana de laboratorio. ***c***) El alcohol para fricciones desaparece lentamente de un recipiente abierto. ***d***) La lava fundida de un volcán se convierte en roca sólida.

11.41 Explique por qué el calor de fusión de cualquier sustancia por lo general es menor que su calor de evaporación.

11.42 El cloruro de etilo (C_2H_5Cl) hierve a 12 °C. Cuando rociamos C_2H_5Cl líquido a presión sobre una superficie que está a temperatura ambiente (25 °C) en aire, la superficie se enfría considerablemente. ***a***) ¿Qué indica esta observación respecto al calor específico de $C_2H_5Cl(g)$ comparado con $C_2H_5Cl(l)$? ***b***) Suponga que el calor que pierde la superficie lo gana el cloruro de etilo. ¿Cuáles son las entalpías que debe considerar si desea calcular la temperatura final de la superficie?

11.43 Durante muchos años el agua potable se ha enfriado en climas cálidos mediante su evaporación de las superficies de bolsas de lona u ollas de barro poroso. ¿Cuántos gramos de agua se pueden enfriar de 35 a 20 °C mediante la evaporación de 60 g de agua? (El calor de vaporización del agua en este intervalo de temperatura es de 2.4 kJ/g. El calor específico del agua es de 4.18 J/g-K).

11.44 Compuestos como el CCl_2F_2 se conocen como clorofluorocarbonos o CFC. Estos compuestos se utilizaron ampliamente como refrigerantes, pero en la actualidad se están reemplazando por compuestos que son menos dañinos para el ambiente. El calor de vaporización del CCl_2F_2 es de 289 J/g. ¿Qué masa de esta sustancia se debe evaporar para congelar 200 g de agua inicialmente a 15 °C? (El calor de fusión del agua es de 334 J/g; el calor específico del agua es de 4.18 J/g-K).

11.45 El etanol (C_2H_5OH) funde a −114 °C y hierve a 78 °C. La entalpía de fusión del etanol es de 5.02 kJ/mol, y su entalpía de vaporización es de 38.56 kJ/mol. Los calores específicos del etanol sólido y del etanol líquido son 0.97 J/g-K y 2.3 J/g-K, respectivamente. ***a***) ¿Cuánto calor se requiere para convertir 42.0 g de etanol a 35 °C a la fase de vapor a 78 °C? ***b***) ¿Cuánto calor se requiere para convertir la misma cantidad de etanol a −155 °C a la fase de vapor a 78 °C?

11.46 El compuesto flurocarbonado $C_2Cl_3F_3$ tiene un punto de ebullición normal de 47.6 °C. Los calores específicos del $C_2Cl_3F_3(l)$ y $C_2Cl_3F_3(g)$ son 0.91 J/g-K y 0.67 J/g-K, respectivamente. El calor de vaporización para el compuesto es de 27.49 kJ/mol. Calcule el calor requerido para convertir 35.0 g de $C_2Cl_3F_3$ de un líquido a 10.00 °C, a un gas a 105.00 °C.

11.47 ***a***) ¿Cuál es el significado de la presión crítica de una sustancia? ***b***) ¿Qué sucede con la temperatura crítica de una serie de compuestos al aumentar la fuerza de atracción entre las moléculas? ***c***) ¿Cuál de las sustancias que aparecen en la tabla 11.5 se puede licuar a la temperatura del nitrógeno líquido (−196 °C)?

11.48 Las temperaturas críticas (K) y las presiones (atm) de una serie de metanos halogenados son las siguientes:

Compuesto	CCl_3F	CCl_2F_2	$CClF_3$	CF_4
Temperatura crítica	471	385	302	227
Presión crítica	43.5	40.6	38.2	37.0

a) Elabore una lista de las fuerzas intermoleculares que ocurren para cada compuesto. ***b***) Prediga el orden de atracción intermolecular creciente, desde el menor hasta el mayor, para esta serie de compuestos. ***c***) Prediga la temperatura y la presión críticas para el CCl_4 con base en las tendencias de esta tabla. Busque las temperaturas y presiones críticas determinadas experimentalmente para el CCl_4, mediante el uso de una fuente como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, y sugiera una razón para cualquier discrepancia.

PRESIÓN DE VAPOR (sección 11.5)

11.49 Explique cómo afecta cada una de las siguientes condiciones a la presión de vapor de un líquido: ***a***) volumen del líquido, ***b***) área de la superficie, ***c***) fuerzas de atracción intermolecular, ***d***) temperatura, ***e***) densidad del líquido.

11.50 La acetona, H_3CCOCH_3, tiene un punto de ebullición de 56 °C. Con base en los datos de la figura 11.25, ¿esperaría que la acetona tenga una presión de vapor más alta o más baja que la del etanol a 25 °C?

11.51 ***a***) Coloque las siguientes sustancias en orden de volatilidad creciente: CH_4, CBr_4, CH_2Cl_2, CH_3Cl, $CHBr_3$ y CH_2Br_2. Explique. ***b***) ¿Cómo varían los puntos de ebullición a través de esta serie?

11.52 Verdadero o falso:
a) El CBr_4 es más volátil que el CCl_4.
b) El CBr_4 tiene un punto de ebullición más alto que el CCl_4.
c) El CBr_4 tiene fuerzas intermoleculares más débiles que el CCl_4.
d) El CBr_4 tiene una presión de vapor más alta a la misma temperatura que el CCl_4.

11.53 ***a***) Dos cacerolas con agua están sobre quemadores diferentes en una estufa. Una cacerola de agua hierve de manera vigorosa, mientras que la otra hierve suavemente. ¿Qué puede decirse acerca de la temperatura del agua en las dos cacerolas? ***b***) Un recipiente grande con agua y uno pequeño están a la misma temperatura. ¿Qué puede decir respecto a las presiones de vapor relativas del agua en los dos recipientes?

11.54 Explique las siguientes observaciones: ***a***) El agua se evapora más rápido en un día caliente y seco que en un día caliente y húmedo. ***b***) Se requiere más tiempo para cocinar un huevo en agua hirviendo a altitudes elevadas que en bajas altitudes.

11.55 Mediante el uso de las curvas de vapor-presión de la figura 11.25, ***a***) estime el punto de ebullición del etanol a una presión externa de 200 torr; ***b***) estime la presión externa a la cual el etanol hervirá a 60 °C; ***c***) estime el punto de ebullición del éter dietílico a 400 torr; ***d***) estime la presión externa a la cual el éter dietílico hervirá a 40 °C.

11.56 El apéndice B muestra la presión de vapor del agua a distintas presiones externas.
a) Grafique los datos de presión de vapor (torr) en función de la temperatura (°C) del apéndice B. A partir de su gráfica, estime la presión de vapor del agua a la temperatura corporal, 37 °C.
b) Explique el significado del dato en 760.0 torr, a 100 °C.
c) Una ciudad a una altitud de 5000 ft sobre el nivel del mar tiene una presión barométrica de 633 torr. ¿A qué temperatura tendrá que calentar el agua para hervirla en esta ciudad?
d) Una ciudad a una altitud de 500 ft sobre el nivel del mar tiene una presión barométrica de 774 torr. ¿A qué temperatura tendrá que calentar el agua para hervirla en esta ciudad?
e) Para las dos ciudades del inciso *c*) y *d*), compare las energías cinéticas promedio de las moléculas de agua en sus puntos de ebullición. ¿Son iguales o distintas las energías cinéticas? Explique.

DIAGRAMAS DE FASES (sección 11.6)

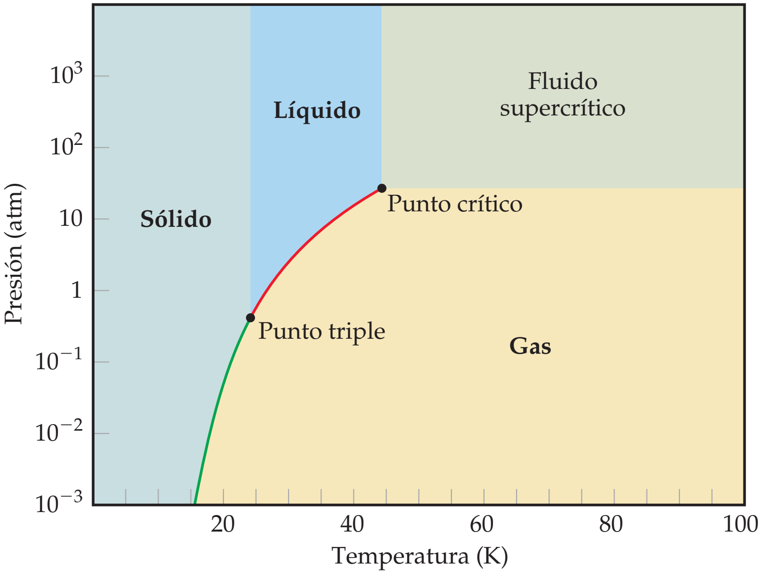
11.57 ***a***) ¿Cuál es el significado del punto crítico en un diagrama de fases? ***b***) ¿Por qué la línea que separa a las fases líquida y gaseosa terminan en el punto crítico?

11.58 ***a***) ¿Cuál es el significado del punto triple en un diagrama de fases? ***b***) ¿Podría medir el punto triple del agua midiendo la temperatura en un recipiente en el cual el vapor de agua, el agua líquida y el hielo están en equilibrio en condiciones de una atmósfera de aire? Explique.

11.59 Remítase a la figura 11.28, y describa todos los cambios de fase que pudieran ocurrir en cada uno de los siguientes casos: ***a***) Originalmente el vapor de agua a 0.005 atm a −0.5 °C se comprime lentamente a temperatura constante hasta que la presión final es de 20 atm. ***b***) Originalmente el agua a 100.0 °C y 0.50 atm se enfría a presión constante hasta que la temperatura sea de −10 °C.

11.60 Remítase a la figura 11.29 y describa los cambios de fase (y las temperaturas a las cuales ocurren) cuando el CO_2 se calienta de −80 a −20 °C a ***a***) una presión constante de 3 atm, ***b***) una presión constante de 6 atm.

11.61 El diagrama de fase para el neón es



Utilice el diagrama de fases para responder las siguientes preguntas. ***a***) ¿Cuál es el valor aproximado del punto de fusión normal? ***b***) ¿En qué intervalo de presión el neón sólido se sublimará? ***c***) ¿A temperatura ambiente (T = 25 °C) el neón puede licuarse comprimiéndolo?

11.62 Utilice el diagrama de fases del neón para contestar las siguientes preguntas. ***a***) ¿Cuál es el valor aproximado del punto de ebullición normal? ***b***) ¿Qué puede decirse acerca de la intensidad de las fuerzas intermoleculares en el neón y en el argón, con base en los puntos críticos del Ne y del Ar? (Véase la tabla 11.5).

11.63 El hecho de que el agua en la Tierra pueda encontrarse fácilmente en los tres estados (sólido, líquido y gaseoso) se debe en parte a que el punto triple del agua (T = 0.01 °C, P = 0.006 atm) cae dentro de intervalos de temperaturas y presiones que son frecuentes en nuestro planeta. Titán, la luna más grande de Saturno, tiene una considerable cantidad de metano en su atmósfera. Se estima que las condiciones sobre la superficie de Titán son de P = 1.6 atm y T = −178 °C. Del diagrama de fases del metano (figura 11.30) se observa que estas condiciones no están lejos del punto triple del metano, lo que permite vislumbrar la posibilidad de que el metano se encuentre en Titán en sus estados sólido, líquido y gaseoso. ***a***) Sobre la superficie de Titán, ¿en qué estado esperaría encontrar al metano? ***b***) Al moverse hacia arriba en la atmósfera, la presión disminuirá. Si se supone que la temperatura no cambia, ¿qué cambio de fase esperaría ver al alejarse de la superficie?

11.64 A 25 °C el galio es un sólido con una densidad de 5.91 g/cm^3. Su punto de fusión, 29.8 °C, es lo suficientemente bajo para derretirlo en la mano. La densidad del galio líquido, justo por arriba del punto de fusión, es de 6.1 g/cm^3. Con base en esta información, ¿qué característica inusual esperaría encontrar en el diagrama de fases del galio?



CRISTALES LÍQUIDOS (sección 11.7)

11.65 En términos del arreglo y de la libertad de movimiento de las moléculas, ¿en qué se parecen las fases líquida cristalina nemática y líquida ordinaria? ¿En qué son diferentes?

11.66 ¿Qué observaciones efectuadas por Reinitzer en el benzoato de colesterilo sugirieron que esta sustancia tiene una fase líquida cristalina?

11.67 Las moléculas mostradas en la figura 11.33 tienen grupos polares (es decir, agrupamientos de átomos que originan momentos dipolares dentro de las moléculas). ¿Cómo podría la presencia de grupos polares aumentar la tendencia hacia la formación de un cristal líquido?

11.68 Una de las sustancias cristalinas líquidas más efectivas empleadas en las LCD es la molécula

$CH_3(CH_2)_2CH{=}CH{-}CH(CH_2{-}CH_2)_2CH{-}CH(CH_2{-}CH_2)_2CH{-}C{\equiv}N$

a) ¿Cuántos enlaces dobles existen en esta molécula? ***b***) Describa las características de la molécula que la hacen propensa a mostrar un comportamiento cristalino líquido.

11.69 Para una sustancia dada, la fase cristalina líquida tiende a ser más viscosa que la fase líquida. ¿Por qué?

11.70 Describa cómo una fase de cristal líquido colestérico difiere de una fase nemática.

11.71 Con frecuencia ocurre que una sustancia que tiene una fase cristalina líquida esméctica, justo sobre el punto de fusión, pase a una fase cristalina líquida nemática a una temperatura más alta. Explique este tipo de comportamiento.

11.72 Podría decirse que la fase cristalina líquida esméctica está más altamente ordenada que la fase nemática. ¿En qué sentido esto es cierto?

EJERCICIOS ADICIONALES

11.73 Mientras las fuerzas de atracción entre las moléculas se incrementan en magnitud, ¿se esperaría que cada uno de los siguientes factores aumente o disminuya en magnitud? **a**) Presión de vapor, *b*) calor de vaporización, ***c***) punto de ebullición, ***d***) punto de congelación, ***e***) viscosidad, ***f***) tensión superficial, ***g***) temperatura crítica.

11.74 Suponga que tiene dos líquidos moleculares incoloros; uno de ellos hierve a −84 °C, el otro a 34 °C, y ambos a presión atmosférica. ¿Cuál de los siguientes enunciados es correcto? Modifique aquellos que no sean correctos, para que lo sean. ***a***) El líquido con el punto de ebullición más alto tiene fuerzas intermoleculares más intensas que el líquido con el punto de ebullición más bajo. ***b***) El líquido con el punto de ebullición más bajo debe consistir en moléculas no polares. ***c***) El líquido con el punto de ebullición más bajo tiene una masa molecular más baja que el que tiene el punto de ebullición más alto. ***d***) Los dos líquidos tienen presiones de vapor idénticas en sus puntos de ebullición normales. ***e***) En −84 °C ambos líquidos tienen presiones de vapor de 760 mm Hg.

11.75 A continuación se muestran dos isómeros del compuesto plano 1,2-dicloroetileno:

Isómero cis   Isómero trans

a) ¿Cuál de los dos isómeros tendrá las fuerzas dipolo-dipolo más intensas? ***b***) Un isómero tiene un punto de ebullición de 60.3 °C y el otro de 47.5 °C. ¿Cuál isómero tiene qué punto de ebullición?

11.76 En el diclorometano, CH_2Cl_2 ($\mu = 1.60$ D), la contribución de la fuerza de dispersión a las fuerzas de atracción intermoleculares es aproximadamente cinco veces mayor que la contribución dipolo-dipolo. Respecto al CH_2Cl_2, ¿se espera que la importancia relativa de la contribución dipolo-dipolo se incremente o disminuya ***a***) en el dibromometano ($\mu = 1.43$ D), ***b***) en el difluorometano ($\mu = 1.93$ D)? Explique.

11.77 Cuando un átomo o grupo de átomos se sustituye por un átomo de H en el benceno (C_6H_6), el punto de ebullición se modifica. Explique el orden de los siguientes puntos de ebullición: C_6H_6 (80 °C), C_6H_5Cl (132 °C), C_6H_5Br (156 °C), C_6H_5OH (182 °C).

11.78 La hélice doble del ADN (figura 24.30) a nivel atómico parece una escalera torcida, en la que los "peldaños" son moléculas que están unidas por un enlace de hidrógeno. Los grupos de azúcares y fosfatos forman los lados de la escalera. A continuación aparecen las estructuras del "par de bases" adenina-timina (AT) y del par de bases guanina-citosina (GC).

Timina   Adenina

Citosina   Guanina

Como se observa, los pares de bases AT se mantienen unidos mediante dos enlaces de hidrógeno, y los pares de bases GC se mantienen unidos mediante tres enlaces de hidrógeno. ¿Cuál par de bases es más estable frente al calentamiento? ¿Por qué?

11.79 El etilenglicol ($HOCH_2CH_2OH$) es el componente más importante de los anticongelantes. Es un líquido ligeramente viscoso, no muy volátil a temperatura ambiente, con punto de ebullición a 198 °C. El pentano (C_5H_{12}), el cual tiene aproximadamente la misma masa molecular, es un líquido no viscoso ligeramente volátil a temperatura ambiente y cuyo punto de ebullición es de 36.1 °C. Explique las diferencias en las propiedades físicas de las dos sustancias.

11.80 Utilice los puntos de ebullición normales:

propano C_3H_8, −42.1 °C
butano C_4H_{10}, −0.5 °C
pentano C_5H_{12}, 36.1 °C
hexano C_6H_{14}, 68.7 °C
heptano C_7H_{16}, 98.4 °C

para estimar el punto de ebullición normal del octano, C_6H_{18}. Explique la tendencia en los puntos de ebullición.

11.81 Una de las atractivas características de los líquidos iónicos es su baja presión de vapor, lo que a la vez tiende a hacerlos no inflamables. ¿Por qué piensa que los líquidos iónicos tienen presiones de vapor más bajas que la mayoría de los líquidos moleculares a temperatura ambiente?

11.82 ***a***) Cuando uno se ejercita mucho, suda. ¿Cómo ayuda esto a enfriar el cuerpo? ***b***) Un matraz con agua se conecta a una bomba de vacío. Unos momentos después de encender la bomba, el agua comienza a hervir. Después de unos minutos, el agua comienza a congelarse. Explique por qué ocurre este proceso.

[11.83] La siguiente tabla muestra la presión de vapor del hexafluorbenceno (C_6F_6) como una función de la temperatura:

Temperatura (K)	Presión de vapor (torr)
280.0	32.42
300.0	92.47
320.0	225.1
330.0	334.4
340.0	482.9

a) Grafique estos datos en forma adecuada y determine si se cumple la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 11.1). Si se cumple, utilice su gráfica para determinar ΔH_{vap} para el C_6F_6. ***b***) Utilice los datos para determinar el punto de ebullición del compuesto.

[11.84] Suponga que la presión de vapor de una sustancia se mide a dos temperaturas diferentes. ***a***) Mediante el uso de la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 11.1), deduzca la siguiente relación entre las presiones de vapor, P_1 y P_2, y las temperaturas absolutas a las que se midieron, T_1 y T_2:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

b) La gasolina es una mezcla de hidrocarburos, uno de los componentes más importantes es el octano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, cuya presión de vapor es de 13.95 torr a 25 °C y una presión de vapor de 144.78 torr a 75 °C. Utilice estos datos y la ecuación del inciso *a*) para calcular el calor de vaporización del octano. ***c***) Mediante el uso de la ecuación del inciso *a*) y los datos del inciso *b*), calcule el punto de ebullición normal del octano. Compare su respuesta con la

obtenida en el ejercicio 11.80. ***d***) Calcule la presión de vapor del octano a −30 °C.

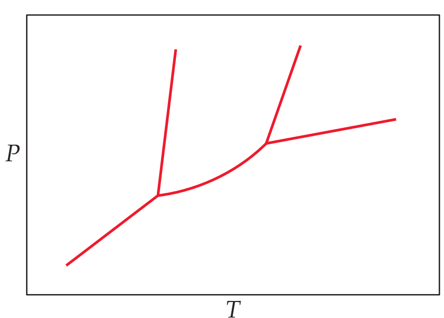
[11.85] Los datos que aparecen a continuación presentan las temperaturas a las cuales se alcanzan ciertas presiones de vapor para el diclorometano (CH_2Cl_2) y el yoduro de metilo (CH_3I):

Presión de vapor (torr):	10.0	40.0	100.0	400.0
T para CH_2Cl_2 (°C):	−43.3	−22.3	−6.3	24.1
T para CH_3I (°C):	−45.8	−24.2	−7.0	25.3

a) ¿Cuál de las dos sustancias se espera que tenga las fuerzas dipolo-dipolo más intensas? ¿Cuál se espera que tenga las fuerzas de dispersión más intensas? De acuerdo con sus respuestas, explique por qué es difícil predecir cuál compuesto será más volátil. ***b***) ¿Cuál compuesto espera que tenga el punto de ebullición más alto? Verifique su respuesta en un libro de referencia como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. ***c***) El orden de volatilidad de estas dos sustancias cambia al incrementarse la temperatura. ¿Qué cantidad debe ser diferente en estas dos sustancias para que ocurra tal fenómeno? ***d***) Justifique su respuesta del inciso *c*) mediante una gráfica adecuada.

11.86 Un reloj con pantalla de cristal líquido (LCD) no funciona adecuadamente cuando se expone a bajas temperaturas durante un viaje a la Antártida. Explique por qué el LCD no funcionaría bien en bajas temperaturas.

[11.87] Una sustancia cristalina líquida particular tiene el diagrama de fases que se muestra en la siguiente figura. Por analogía con el diagrama de fases para una sustancia cristalina no-líquida, identifique la fase que existe en cada área.



EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

11.88 ***a***) A nivel molecular, ¿cuál es el factor responsable del aumento constante de la viscosidad al incrementarse la masa molecular en las series de hidrocarburos que aparecen en la tabla 11.4? ***b***) Aunque la viscosidad varía sobre un factor de más de dos en las series del hexano al nonano, la tensión superficial a 25 °C aumenta solamente alrededor de 20% en la misma serie. ¿Cómo explica esto? ***c***) El alcohol *n*-octílico, $CH_3(CH_2)_7OH$, tiene una viscosidad de 1.01×10^{-2} kg/m-s, mucho mayor que la del nonano, el cual tiene aproximadamente la misma masa molecular. ¿Cómo explica esta diferencia? ¿Cómo relaciona su respuesta con la diferencia en los puntos de ebullición normales para estas dos sustancias?

11.89 La acetona, $(CH_3)_2CO$, se utiliza mucho como disolvente industrial. ***a***) Represente la estructura de Lewis para la molécula de acetona y prediga la geometría alrededor de cada átomo de carbono. ***b***) ¿La molécula de acetona es polar o no polar? ***c***) ¿Qué tipos de fuerzas de atracción intermoleculares existen entre las moléculas de la acetona? ***d***) El 1-propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$, tiene una masa molecular muy similar a la de la acetona, aunque esta última hierve a 56.5 °C y el 1-propanol hierve a 97.2 °C. Explique la diferencia.

11.90 La tabla que aparece a continuación muestra los calores de vaporización molares para diversos compuestos orgánicos. Utilice ejemplos específicos de la lista para ilustrar la forma en que el calor de vaporización varía con ***a***) la masa molar, ***b***) la forma molecular, ***c***) la polaridad molecular, ***d***) las interacciones entre enlaces de hidrógeno. Explique estas comparaciones en términos de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares en acción (podría ser útil dibujar la fórmula estructural de cada compuesto).

Compuesto	Calor de vaporización kJ/mol
$CH_3CH_2CH_3$	19.0
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	27.6
$CH_3CHBrCH_3$	31.8
CH_3COCH_3	32.0
$CH_3CH_2CH_2Br$	33.6
$CH_3CH_2CH_2OH$	47.3

11.91 El butano líquido, C_4H_{10}, se almacena en cilindros para utilizarse como combustible. El punto de ebullición normal del butano es de -0.5 °C. ***a***) Suponga que el tanque esta bajo el sol y alcanza una temperatura de 35 °C. ¿Esperaría que la presión del tanque fuera mayor o menor que la presión atmosférica? ¿De qué manera la presión dentro del tanque depende de la cantidad de butano líquido que hay dentro? ***b***) Suponga que la válvula del tanque está abierta y rápidamente se escapan unos cuántos litros de butano. ¿Qué sucedería con la temperatura del butano líquido que quedó en el tanque? Explique. ***c***) ¿Cuánto calor se debe agregar para vaporizar 250 g de butano si su calor de vaporización es de 21.3 kJ/mol? ¿Qué volumen ocupa esta cantidad de butano a 755 torr y 35 °C?

[**11.92**] Con base en la información en los apéndices B y C, calcule el número mínimo de gramos de propano, $C_3H_8(g)$, que deben hacer combustión para suministrar la energía necesaria que permita convertir 5.50 kg de hielo a -20 °C a agua líquida a 75 °C.

11.93 La presión de vapor de un líquido volátil se puede determinar burbujeando lentamente un volumen conocido de gas a través de este a una temperatura y presión conocidas. En un experimento, 5.00 L de gas N_2 se pasaron a través de 7.2146 g de benceno líquido, C_6H_6, a 26.0 °C. El líquido remanente después del experimento pesa 5.1493 g. Suponiendo que el gas se satura con vapor de benceno y que el volumen total de gas y la temperatura permanecen constantes, ¿cuál es la presión de vapor del benceno en torr?

11.94 La humedad relativa del aire es igual a la razón entre la presión parcial del agua en el aire y la presión de vapor de equilibrio del agua a la misma temperatura por 100%. Si la humedad relativa del aire es de 58% y su temperatura es de 68 °F, ¿cuántas moléculas de agua están presentes en un cuarto que mide 12 ft $\times$ 10 ft $\times$ 8 ft?

A CONTINUACIÓN...

12.1 CLASIFICACIONES DE LOS SÓLIDOS
Los sólidos se pueden clasificar de acuerdo con los tipos de interacciones de enlaces predominantes que mantienen juntos a los átomos. Esta clasificación nos ayuda a hacer predicciones generales acerca de las propiedades de los sólidos.

12.2 ESTRUCTURAS DE LOS SÓLIDOS
Aprenderemos que en los *sólidos cristalinos* los átomos están arreglados en un patrón ordenado y repetido; en cambio, veremos que en los *sólidos amorfos* no existe este ordenamiento. También aprenderemos acerca de *redes* y *celdas unitarias*, las cuales definen los patrones que se repiten y que caracterizan a los sólidos cristalinos.

12.3 SÓLIDOS METÁLICOS
Examinaremos las propiedades y estructuras de los metales. Veremos que muchos tienen estructuras en las cuales los átomos se empaquetan lo más cerca posible. También estudiaremos varios tipos de *aleaciones*, que son materiales que contienen más de un elemento y que presentan las propiedades características de un metal.

12.4 ENLACE METÁLICO
Revisaremos de cerca un enlace metálico y entenderemos cómo es responsable de las propiedades de los metales, en términos de dos modelos: el *modelo del mar de electrones* y el modelo del orbital molecular. Aprenderemos cómo el traslape de orbitales atómicos da lugar a las *bandas* en los metales.



EL DISCO DURO DE UNA COMPUTADORA está hecho de un disco de vidrio extremadamente suave recubierto con una capa delgada de una aleación magnética de cobalto. Para almacenar y recuperar información, la cabeza de lectura/escritura debe deslizarse sobre el disco a una altura de ~1 μm (menos de 1/200 del grosor de un cabello humano), mientras que el disco se mueve a velocidades angulares superiores a 7000 rpm. Dispositivos como estos no serían posibles sin materiales avanzados de estado sólido.

12.5 SÓLIDOS IÓNICOS
Examinaremos las estructuras y propiedades de los sólidos, los cuales se mantienen unidos por las atracciones mutuas entre cationes y aniones. Aprenderemos cómo las estructuras de los *sólidos iónicos* dependen de los tamaños relativos de los iones y de su estequiometría.

12.6 SÓLIDOS MOLECULARES
Daremos una mirada a los sólidos que se forman cuando las moléculas se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares débiles.

12.7 SÓLIDOS DE RED COVALENTE
Aprenderemos acerca de los sólidos en los cuales los átomos se mantienen unidos por amplias redes de enlaces covalentes. Examinaremos cómo la estructura electrónica y las propiedades de los semiconductores difieren de las de los metales.

12.8 SÓLIDOS POLIMÉRICOS
Después analizaremos los *polímeros*, moléculas largas como cadenas, donde la base de una pequeña molécula se repite muchas veces. Veremos cómo la forma de las moléculas y las interacciones entre las cadenas poliméricas afectan las propiedades físicas de los polímeros.

12.9 NANOMATERIALES
Explicaremos cómo cambian las propiedades físicas y químicas de los materiales cuando sus cristales se vuelven muy pequeños. Estos efectos comienzan a presentarse cuando los materiales tienen tamaños del orden de 1 a 100 nm. Exploraremos formas de baja dimensionalidad del carbono: los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno.

SÓLIDOS Y NUEVOS MATERIALES

LOS DISPOSITIVOS MODERNOS COMO LAS COMPUTADORAS y los teléfonos celulares se construyen a partir de sólidos con propiedades físicas específicas. Por ejemplo, el circuito integrado, que se encuentra en el corazón de muchos dispositivos electrónicos, se construye a partir de semiconductores como el silicio, metales como el cobre y aislantes como el óxido de hafnio.

Los discos duros, que almacenan información en computadoras y otros dispositivos, consisten en una capa delgada de una aleación magnética depositada sobre el sustrato de vidrio.

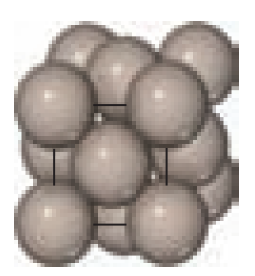
Los científicos e ingenieros recurren casi exclusivamente a los sólidos para desarrollar los materiales utilizados en muchas otras tecnologías: aleaciones para imanes y turbinas de aviones, semiconductores para celdas solares y diodos emisores de luz, polímeros para empaques y aplicaciones biomédicas. Los químicos han contribuido al descubrimiento y desarrollo de materiales, inventando sustancias o desarrollando los medios para procesar los materiales presentes en la naturaleza para formar sustancias que tienen propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas o mecánicas específicas. En este capítulo se exploran las estructuras y propiedades de los sólidos. Al hacerlo, se examinarán algunos de los materiales sólidos utilizados en la tecnología moderna.

12.1 CLASIFICACIÓN DE LOS SÓLIDOS

Los sólidos pueden ser tan duros como el diamante o tan suaves como la cera. Algunos conducen fácilmente la electricidad, mientras que otros no lo hacen. Las formas de algunos sólidos se pueden manipular fácilmente, pero otros son frágiles y resistentes a cualquier cambio de forma. Las propiedades físicas, así como las estructuras de los sólidos, se determinan por los tipos de enlaces que mantienen los átomos en su lugar. Podemos clasificar los sólidos de acuerdo con esas fuerzas (▼ **FIGURA 12.1**).

Los **sólidos metálicos** se mantienen unidos por un "mar" deslocalizado de electrones de valencia compartidos de forma colectiva. Esta forma de enlace es lo que permite a los metales conducir la electricidad; también es responsable de que la mayoría de los metales sean relativamente fuertes sin ser quebradizos. Los **sólidos iónicos** se mantienen unidos por la atracción mutua entre cationes y aniones. Las diferencias entre los enlaces iónicos y metálicos hacen que las propiedades eléctricas y mecánicas de los sólidos iónicos sean muy diferentes a las de los metales. Los **sólidos de red covalente** se mantienen unidos por una extensa red de enlaces covalentes. Este tipo de enlace puede dar lugar a materiales extremadamente duros, como el diamante, y también es responsable de las propiedades únicas de los semiconductores. Los **sólidos moleculares** se mantienen unidos por las fuerzas intermoleculares que se estudiaron en el capítulo 11: las fuerzas de dispersión, las interacciones dipolo-dipolo y los enlaces de hidrógeno. Debido a que estas fuerzas son relativamente débiles, los sólidos moleculares tienden a ser blandos y a mostrar bajos puntos de fusión.

También se considerarán dos clases de sólidos que no encajan perfectamente en las categorías anteriores: los polímeros y los nanomateriales. Los **polímeros** contienen cadenas largas de átomos, en las cuales los átomos están conectados por enlaces covalentes; las cadenas adyacentes se mantienen unidas en gran medida por fuerzas intermoleculares más débiles. Los polímeros son, por lo regular, más fuertes y tienen puntos de fusión superiores que los de los sólidos moleculares; también son más flexibles que los sólidos metálicos, iónicos o redes covalentes. Los **nanomateriales** son sólidos en los cuales las dimensiones de los cristales individuales se han reducido al orden de 1 a 100 nm. Como veremos, las propiedades de los materiales convencionales cambian cuando sus cristales son más pequeños.



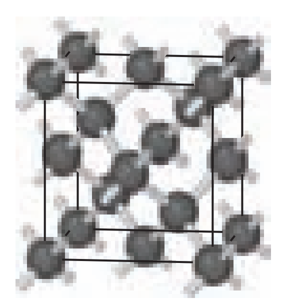
Sólidos metálicos

Redes extendidas de átomos unidos por enlace metálico (Cu, Fe)



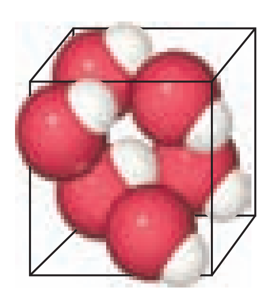
Sólidos iónicos

Redes extensas de iones que se mantienen unidos por interacciones ion-ion (NaCl, MgO)



Sólidos de red covalente

Redes extensas de átomos unidos por enlaces covalentes (C, Si)



Sólidos moleculares

Moléculas discretas que se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares (HBr, H_2O)

▲ **FIGURA 12.1** **Clasificación de los sólidos de acuerdo con el tipo de enlace predominante.**

12.2 ESTRUCTURAS DE LOS SÓLIDOS

Sólidos cristalinos y amorfos

Los sólidos contienen un gran número de átomos. Por ejemplo, un cubo de 1 mm^3 de NaCl contiene más de 2×10^{19} átomos. ¿Cómo podemos describir un conjunto tan grande de átomos? Por fortuna, las estructuras de muchos sólidos tienen patrones que se repiten una y otra vez en tres dimensiones. Se puede visualizar el sólido como formado por el apilamiento de un gran número de pequeñas unidades estructurales idénticas, como si se tratara de una pared que se construye apilando ladrillos idénticos.

Los sólidos cuyos átomos están arreglados en un patrón ordenado de repetición se llaman **sólidos cristalinos**. Estos sólidos suelen tener superficies planas o *caras*, que forman ángulos definidos entre sí. Los arreglos ordenados de átomos que producen estas caras también pueden causar que los sólidos tengan formas muy regulares (▶ **FIGURA 12.2**). Ejemplos de sólidos cristalinos incluyen al cloruro de sodio, al cuarzo y al diamante.

Los **sólidos amorfos** (el término proviene del griego y significa "sin forma") carecen del orden que se encuentra en los sólidos cristalinos. A nivel atómico, las estructuras de los sólidos amorfos son similares a las de los líquidos, pero las moléculas, átomos o iones carecen de la libertad de movimiento de estos. Los sólidos amorfos no tienen las caras bien definidas ni las formas de un cristal. Sólidos amorfos conocidos son el caucho, el vidrio y la obsidiana (vidrio volcánico).



Pirita (FeS_2), un sólido cristalino



Obsidiana (típicamente el $KAlSi_3O_8$), un sólido amorfo

▲ **FIGURA 12.2 Ejemplos de sólidos amorfos y cristalinos.** Los átomos en un sólido cristalino se repiten periódica y ordenadamente, lo que conduce a caras bien definidas a nivel macroscópico. Este orden no se presenta en sólidos amorfos como la obsidiana (vidrio volcánico).

Celdas unitarias y redes cristalinas

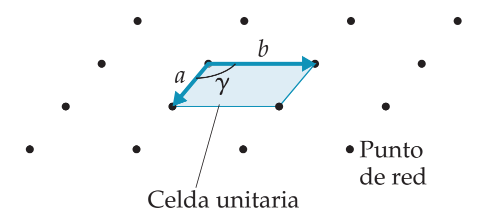
En un sólido cristalino existe una unidad relativamente pequeña de repetición, llamada **celda unitaria**, la cual se compone de una disposición única de átomos y representa la estructura del sólido. La estructura del cristal se construye por el apilamiento de esta unidad una y otra vez en las tres dimensiones. Así, la estructura de un sólido cristalino se define por *a*) el tamaño y la forma de la celda unitaria y *b*) la localización de los átomos dentro de la celda unitaria.

El patrón geométrico de puntos en los que las celdas unitarias están arregladas se denomina **red cristalina**. La red cristalina es, en efecto, una abstracción de andamios (es decir, no es real) para la estructura cristalina. Podemos imaginar cómo se forma la estructura completa del cristal construyendo primero el andamio y después llenando cada celda unitaria con el mismo átomo o grupo de átomos.

Antes de describir las estructuras de los sólidos, es necesario comprender las propiedades de las redes cristalinas. Es útil comenzar con redes en dos dimensiones porque son más fáciles de visualizar que las de tres dimensiones. La ▶ **FIGURA 12.3** muestra una distribución bidimensional de **puntos de red**. Cada punto de red tiene un entorno idéntico. Las posiciones de los puntos de red se definen por los **vectores de red** *a* y *b*. Comenzando en cualquier punto de red es posible desplazarse a cualquier otro mediante la suma de múltiplos de números enteros de los dos vectores de red.*

El paralelogramo formado por los vectores de red, la región sombreada en la figura 12.3, define la celda unitaria. En dos dimensiones las celdas unitarias son *teselas* (mosaicos) que forman *teselaciones* (teselados), es decir, distribuciones de teselas que recubren completamente el espacio que ocupa la red cristalina sin dejar huecos. En tres dimensiones las celdas unitarias deberán apilarse juntas para llenar todo el espacio.

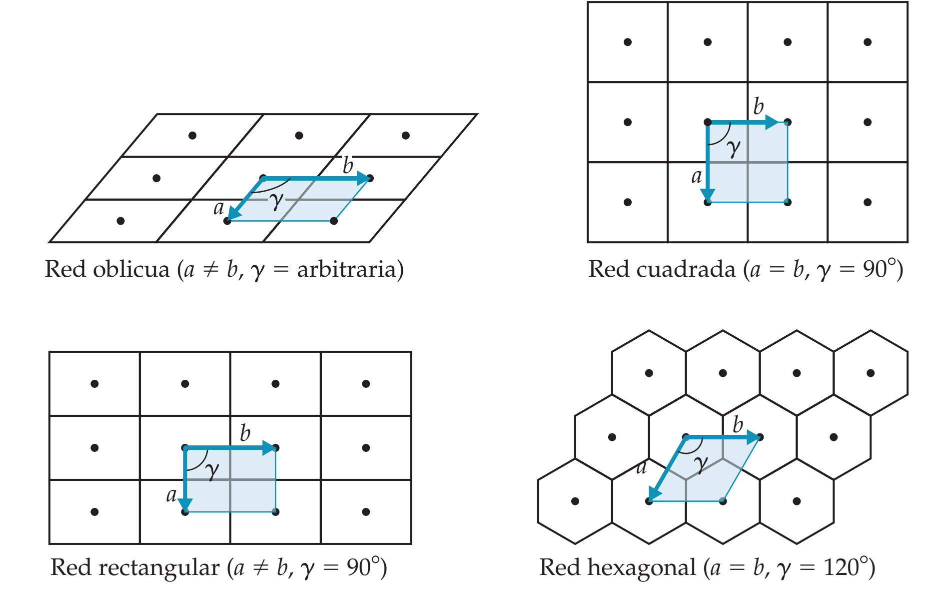
En una red de dos dimensiones, las celdas unitarias pueden formar solo una de las cuatro teselaciones que se muestran en la ▶ **FIGURA 12.4**. El tipo más general es la *red oblicua*. En este caso, los vectores de red son de diferentes longitudes, y el ángulo γ entre ellos es de tamaño arbitrario (diferente de 90°), lo que hace de la celda unitaria un romboide. Una *red cuadrada* resulta cuando los vectores de red tienen la misma longitud y son perpendiculares entre sí. Si los dos vectores son perpendiculares entre sí, pero de diferentes magnitudes, se forma una *red rectangular*. El cuarto tipo de red de dos dimensiones, donde *a* y *b* son de la misma longitud y γ es de 120°, es una *red hexagonal*.† Las redes en la figura 12.4 representan



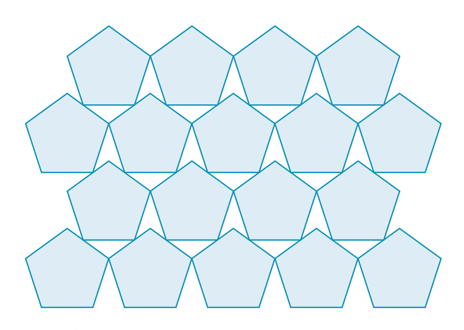
▲ **FIGURA 12.3 Una red cristalina en dos dimensiones.** Una distribución infinita de puntos de red se genera mediante la suma de los vectores de red *a* y *b*. La celda unitaria es un paralelogramo definido por los vectores de red.

*Un vector es una cantidad que implica una dirección, una magnitud y un sentido. Las magnitudes de los vectores en la figura 12.3 se indican por sus longitudes, sus direcciones se establecen por las rectas colineales al cuerpo de las flechas, y sus sentidos se señalan por las puntas de las mismas flechas.

†Tal vez se pregunte por qué la celda unitaria hexagonal no tiene forma de hexágono. Recuerde que, por definición, la celda unitaria es un paralelogramo, cuya forma y tamaño son definidos por los vectores de red *a* y *b*.



▲ **FIGURA 12.4 Las cuatro redes bidimensionales.** La celda unitaria para cada red está sombreada.



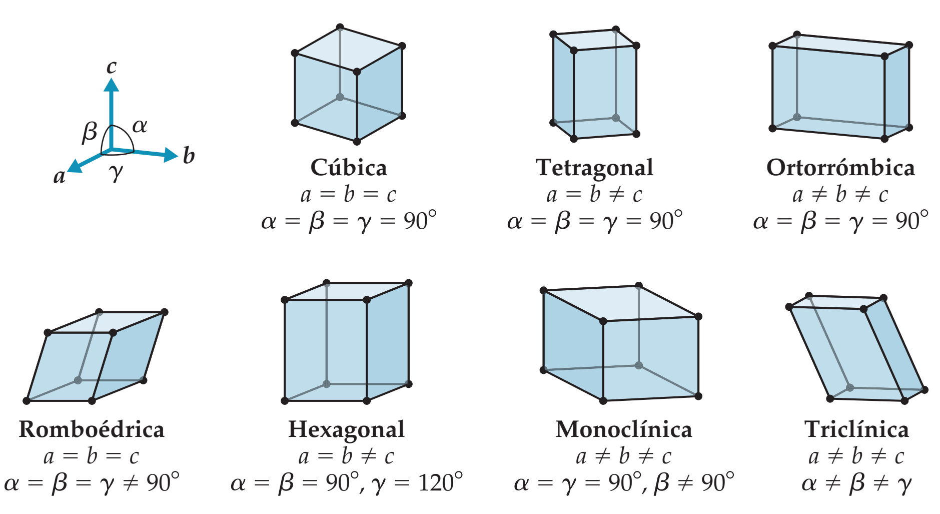
▲ **FIGURA 12.5 No todas las formas pueden hacer teselaciones del espacio.** Una teselación debe cubrir completamente una superficie, lo que es imposible para algunas formas geométricas, como se muestra aquí para los pentágonos.

teselaciones de las cuatro formas básicas: cuadrados, rectángulos, hexágonos y romboides. Otros polígonos, como los pentágonos, no pueden cubrir el espacio sin dejar huecos, como se muestra en la ◀ **FIGURA 12.5**.

Para entender los cristales reales, se debe pasar de dos dimensiones a tres. En tres dimensiones, una red está definida por tres vectores de red a, b y c (▼ **FIGURA 12.6**). Estos vectores de red definen una celda unitaria que es un paralelepípedo (una figura de seis lados cuyas caras son paralelogramos) y se describe por las longitudes a, b y c de las aristas de la celda y los ángulos α, β, y γ entre estas aristas. Hay siete formas posibles de celda unitaria en tres dimensiones, como se muestra en la figura 12.6.

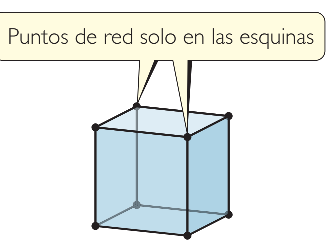
PIÉNSELO UN POCO

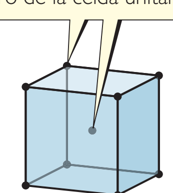
Imagine que genera una red tridimensional tomando a los vectores a y b, que forman una red cuadrada de dos dimensiones. Después se agrega un tercer vector, c, que es de diferente longitud y es perpendicular a los dos primeros. ¿Cuál de las siete redes tridimensionales resultará?

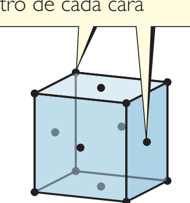


▲ **FIGURA 12.6 Las siete redes tridimensionales primitivas.**

Si se coloca un punto de red en cada esquina de una celda unitaria, se obtiene una **red primitiva**. Las siete redes en la figura 12.6 son primitivas. También es posible generar lo que se denomina *redes centradas* colocando puntos de redes adicionales en lugares específicos en la celda unitaria. Esto se muestra para una red cúbica en la ▶ **FIGURA 12.7**. Una **red cúbica centrada en el cuerpo** tiene un punto de red en el centro de la celda unitaria, además de los puntos de red en las ocho esquinas. Una **red cúbica centrada en las caras** tiene un punto de red en el centro de cada una de las seis caras de la celda unitaria, además de los puntos de red en las ocho esquinas. También existen redes centradas para otros tipos de celdas unitarias. Los ejemplos incluyen la tetragonal, centrada en el cuerpo, y la ortorrómbica, centrada en la cara. Contando las siete redes primitivas, así como varios tipos de redes centradas, hay un total de 14 redes tridimensionales. Para los cristales descritos en este capítulo, solo tenemos que considerar las redes que se muestran en las figuras 12.6 y 12.7.







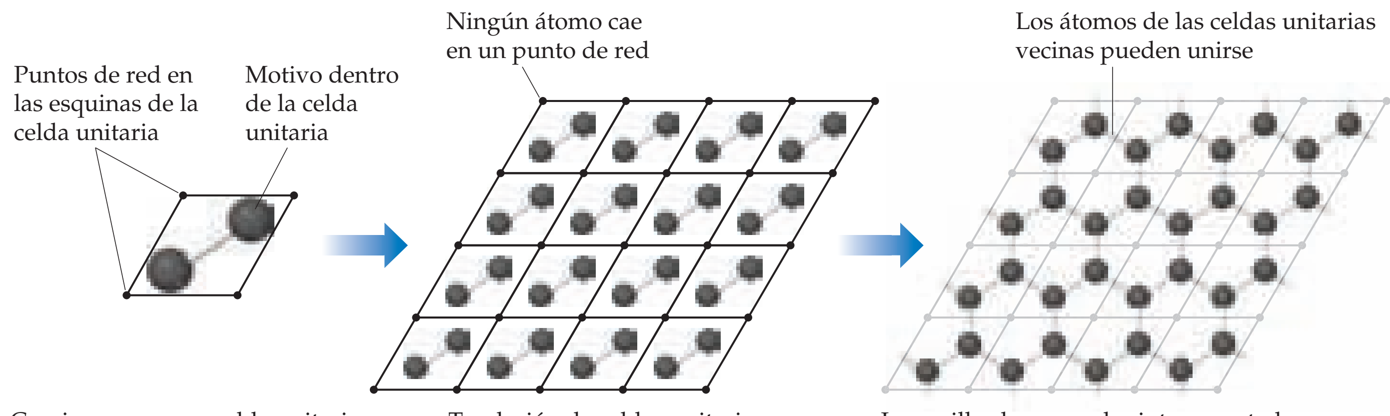
▲ **FIGURA 12.7 Los tres tipos de red cúbica.**

Llenado de la celda unitaria

La red por sí misma no define una estructura de cristal. Para generar una estructura de cristal es necesario asociar un átomo o un grupo de átomos con cada punto de red. En el caso más sencillo, la estructura cristalina se compone de átomos idénticos, y cada átomo se encuentra directamente sobre un punto de red. Cuando esto sucede, la estructura cristalina y los puntos de red tienen patrones idénticos. Muchos elementos metálicos adoptan este tipo de estructuras, como veremos en la sección 12.3. Tenga en cuenta que *solo los elementos* pueden formar estructuras de este tipo. Para los compuestos, incluso si se pusiera un átomo en cada punto de red, los puntos no serían idénticos porque los átomos no son todos iguales.

En la mayoría de los cristales, los átomos no coinciden exactamente con los puntos de red. En cambio, un grupo de átomos, llamado un **motivo**, está asociado con cada punto de red. La celda unitaria contiene un motivo específico de átomos, y la estructura cristalina se forma por la repetición de la celda unitaria una y otra vez. Este proceso se ilustra en la ▼ **FIGURA 12.8** para un cristal de dos dimensiones basado en una celda unitaria hexagonal y una base de dos átomos de carbono. El resultado es una estructura de panal bidimensional infinita que es un cristal bidimensional llamado grafeno. Cada átomo de carbono está unido de forma covalente a tres átomos de carbono vecinos, en lo que equivale a una lámina infinita de anillos hexagonales interconectados.

La estructura cristalina del grafeno ilustra dos importantes características de los cristales. En primer lugar, vemos que no se encuentran átomos en los puntos de red, mientras que la mayoría de las estructuras que se analizan en este capítulo tienen átomos en los puntos de red. Hay muchos ejemplos, como el grafeno, donde este no es el caso. Por lo tanto, para construir una estructura se debe conocer la ubicación y orientación de los átomos en el motivo con respecto a los puntos de red. En segundo lugar, vemos que los enlaces pueden estar formados entre átomos de celdas unitarias vecinas. Esto sucede en muchos cristales, particularmente en sólidos metálicos, iónicos y con uniones covalentes.



▲ **FIGURA 12.8 Estructura bidimensional del grafeno construido a partir de una sola celda unitaria.**

UNA MIRADA DE CERCA

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

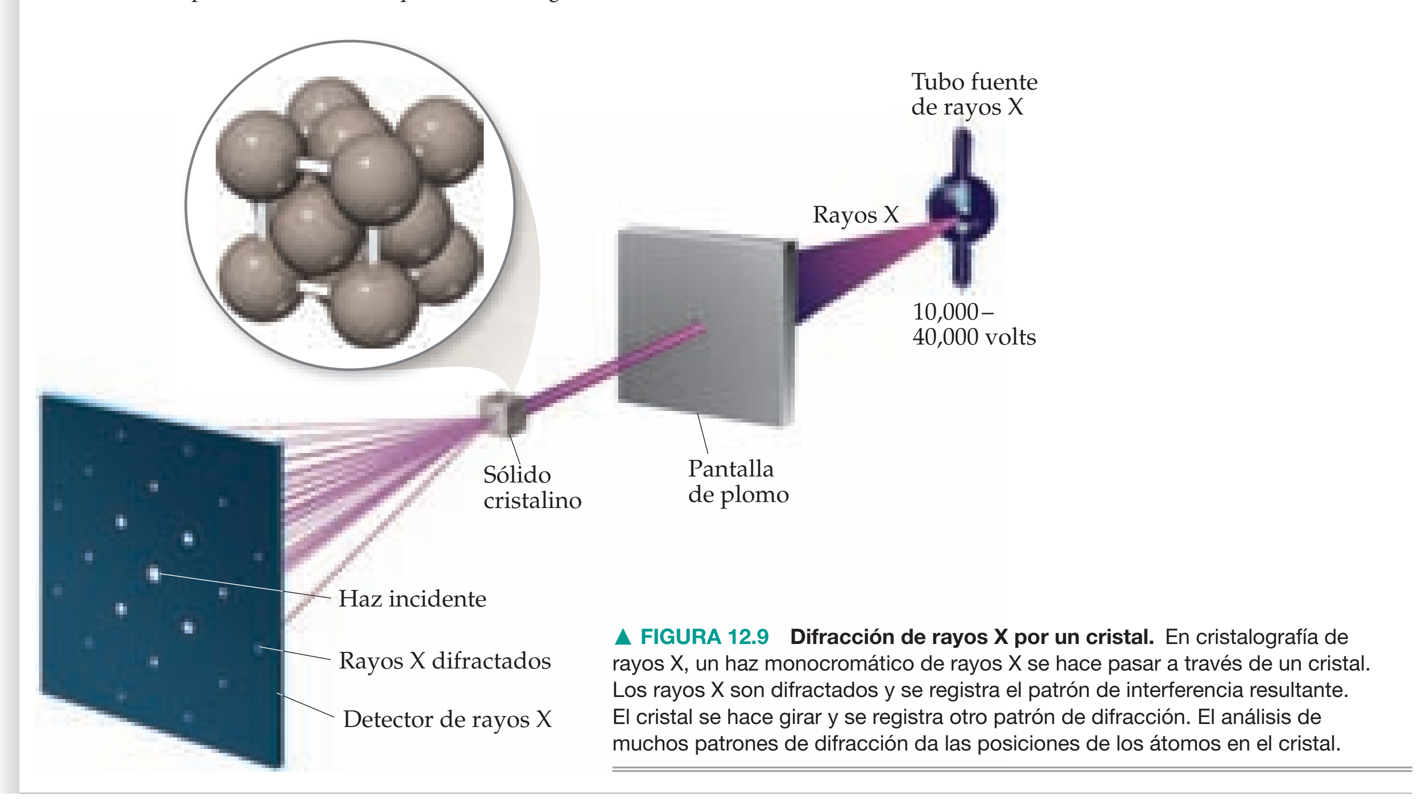
Cuando las ondas de luz pasan a través de una ranura estrecha se dispersan de tal manera que la onda parece esparcirse. Este fenómeno físico se denomina *difracción*. Cuando la luz pasa a través de muchas rendijas estrechas uniformemente espaciadas (una *rejilla de difracción*), las ondas dispersadas interaccionan para formar una serie de bandas alumbradas y oscuras, que se conoce como un patrón de difracción. Las bandas alumbradas corresponden a la interferencia constructiva de las ondas de luz, y las bandas oscuras corresponden a la interferencia destructiva de las ondas de luz (sección 9.8, "Una mirada de cerca: Fases en orbitales atómicos y moleculares"). La difracción más eficaz de la luz se produce cuando la longitud de onda de la luz y la anchura de las ranuras son de magnitud similar.

La separación de las capas de los átomos en los cristales sólidos es de aproximadamente 2 a 20 Å. Las longitudes de onda de los rayos X también están en este intervalo. Así, un cristal puede servir como una rejilla de difracción efectiva para los rayos X. La difracción de los rayos X resulta de la dispersión de estos rayos por un arreglo regular de átomos, moléculas o iones. Mucho de lo que se sabe acerca de las estructuras cristalinas se descubrió observando los patrones de difracción que resultan cuando los rayos X pasan a través de un cristal, una técnica que se conoce como *cristalografía de rayos X*. Como se muestra en la ▼ **FIGURA 12.9**, un haz monocromático de rayos X pasa a través de un cristal. El patrón de difracción que resulta se registra. Durante muchos años, los rayos X difractados se detectaron mediante una película fotográfica. Actualmente, los cristalógrafos utilizan un *arreglo de detectores*, un dispositivo análogo al empleado en las cámaras digitales, para captar y medir las intensidades de los rayos difractados.

El patrón de manchas en el detector en la figura 12.9 depende del arreglo particular de los átomos en el cristal. La separación y la simetría de los puntos de luz, donde se produce la interferencia constructiva, aportan información acerca del tamaño y la forma de la celda unitaria. Las intensidades de las manchas ofrecen información que se puede utilizar para determinar la ubicación de los átomos dentro de la celda unitaria. Cuando se combinan estas dos piezas de información, se obtiene la estructura atómica que define al cristal.

La cristalografía de rayos X es muy usada para determinar las estructuras de las moléculas en los cristales. Los instrumentos utilizados para medir la difracción de rayos X, que se conocen como *difractómetros de rayos X*, ahora se controlan por computadora, la cual recopila los datos de la difracción de manera muy automatizada. El patrón de difracción de un cristal se puede determinar con mucha precisión y rápidamente (a veces en cuestión de horas), a pesar de que se miden miles de manchas de difracción. Entonces se utilizan programas de computadora para analizar los datos de difracción y determinar la disposición y estructura de las moléculas en el cristal. La difracción de rayos X es una técnica importante en industrias que van desde la fabricación del acero y el cemento hasta los productos farmacéuticos.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 12.105, 12.106, 12.107



▲ **FIGURA 12.9 Difracción de rayos X por un cristal.** En cristalografía de rayos X, un haz monocromático de rayos X se hace pasar a través de un cristal. Los rayos X son difractados y se registra el patrón de interferencia resultante. El cristal se hace girar y se registra otro patrón de difracción. El análisis de muchos patrones de difracción da las posiciones de los átomos en el cristal.

12.3 SÓLIDOS METÁLICOS

Los **sólidos metálicos**, también llamados simplemente *metales*, consisten por completo en átomos metálicos. El enlace de los metales es demasiado fuerte como para deberse a fuerzas de dispersión, pero tampoco hay suficientes electrones de valencia para formar enlaces covalentes entre los átomos. El llamado *enlace metálico* resulta del hecho de que los electrones de

valencia están *deslocalizados* en todo el sólido. Es decir, los electrones de valencia no están asociados con átomos o enlaces específicos, pero se extienden por todo el sólido. De hecho, podemos visualizar un metal como una matriz de iones inmersos en un "mar" de electrones de valencia deslocalizados.

Es probable que usted haya tenido un cable largo de cobre o un perno de hierro. Tal vez haya visto la superficie de una pieza recién cortada de sodio metálico. Estas sustancias, aunque distintas una de otra, comparten ciertas características que permiten clasificarlas como metálicas. Una superficie de metal limpia tiene un brillo característico. Además, los metales que se pueden manejar con las manos transmiten una sensación fría característica relacionada con su elevada conductividad térmica. Los metales también tienen una alta conductividad eléctrica, lo que significa que partículas cargadas eléctricamente fluyen con facilidad a través de ellos. La conductividad térmica de un metal es, por lo regular, paralela a su conductividad eléctrica. Por ejemplo, la plata y el cobre, que tienen las conductividades eléctricas más altas entre los elementos, también tienen las conductividades térmicas más altas.

La mayoría de los metales son *maleables*, lo que significa que se pueden martillar en hojas finas, y son *dúctiles*, lo cual implica que con ellos es posible elaborar alambres (▶ **FIGURA 12.10**). Estas propiedades indican que los átomos son capaces de deslizarse unos sobre otros. Los sólidos iónicos y de redes covalentes no presentan este comportamiento. Por lo general, son frágiles y se fracturan con facilidad. Considere, por ejemplo, la diferencia entre la caída de un plato de cerámica y de una bandeja de cocina de aluminio sobre un piso de concreto.

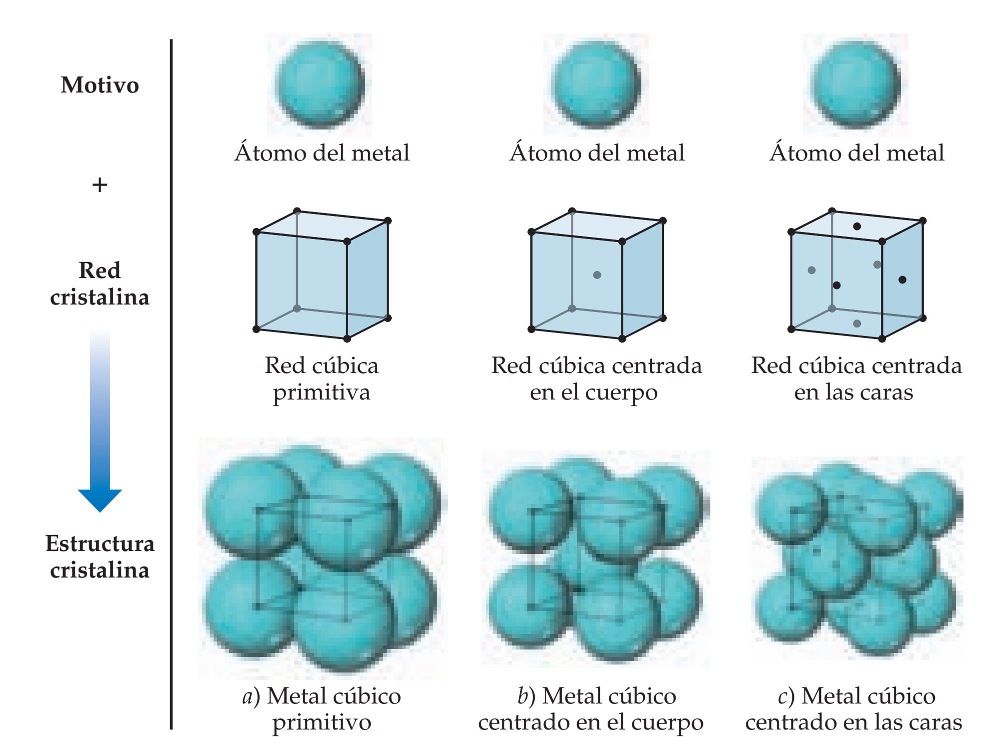


▲ **FIGURA 12.10 Maleabilidad y ductilidad.** La hoja de oro demuestra maleabilidad característica de los metales y el cable de cobre manifiesta su ductilidad.

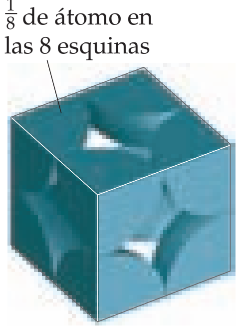
Estructuras de los sólidos metálicos

Las estructuras cristalinas de muchos metales son tan sencillas que podemos generar la estructura mediante la colocación de un solo átomo en cada punto de red. Las estructuras correspondientes a las tres redes cúbicas se muestran en la ▼ **FIGURA 12.11**. Los metales con una estructura cúbica primitiva son poco comunes; uno de los pocos ejemplos es el elemento radiactivo polonio. Los metales cúbicos centrados en el cuerpo incluyen hierro, cromo, sodio y tungsteno. Los ejemplos de metales cúbicos centrados en las caras incluyen al aluminio, plomo, cobre, plata y oro.

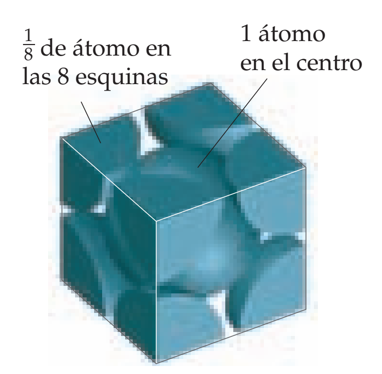
Observe en la fila inferior de la figura 12.11 que los átomos en las esquinas y las caras de una celda unitaria no se encuentran por completo dentro de esa celda unitaria. Estos átomos de esquinas y cara son compartidos por las celdas unitarias vecinas. Debido a que un cubo tiene ocho esquinas, cada celda unitaria cúbica primitiva contiene $(1/8) \times 8 = 1$ átomo,



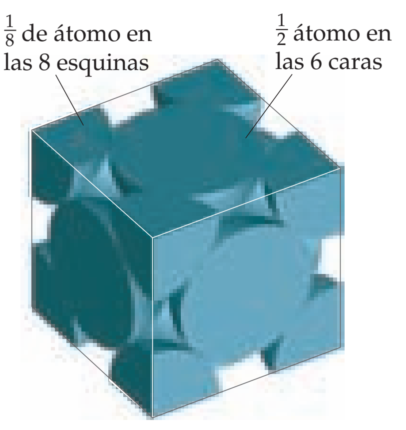
◀ **FIGURA 12.11 Estructuras de metales *a*) cúbica primitiva, *b*) cúbica centrada en el cuerpo y *c*) cúbica centrada en las caras.** Cada estructura se puede generar por la combinación de un motivo de un solo átomo y de la red apropiada.



a) Metal cúbico primitivo, 1 átomo por celda unitaria



b) Metal cúbico centrado en el cuerpo, 2 átomos por celda unitaria



c) Metal cúbico centrado en las caras, 4 átomos por celda unitaria

▲ **FIGURA 12.12 Vista del llenado de espacios de celdas unitarias para los metales con una estructura cúbica.** Solo se muestra la parte de cada átomo que cae dentro de la celda unitaria.

como se muestra en la ◀ **FIGURA 12.12***a*). De manera similar, cada celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo [figura 12.12*b*)] contiene dos átomos, $(1/8) \times 8 = 1$ de las esquinas y 1 del centro de la celda unitaria. Los átomos que se encuentran en la cara de una celda unitaria, como lo hacen en un metal cúbico centrado en las caras, son compartidos por dos celdas unitarias, de modo que solo la mitad del átomo pertenece a cada celda unitaria. Por lo tanto, una celda unitaria cúbica centrada en las caras [figura 12.12*c*)] contiene cuatro átomos, $(1/8) \times 8 = 1$ átomo de las esquinas y $(1/2) \times 6 = 3$ átomos de las caras.

La ▼ **TABLA 12.1** resume cómo la parte fraccionaria de cada átomo que reside dentro de una celda unitaria depende de la ubicación del átomo en esa celda.

TABLA 12.1 • Fracción de cualquier átomo en función de la ubicación dentro de la celda unitaria*

Ubicación del átomo	Número de celdas unitarias que comparten átomos	Fracción de átomo dentro de la celda unitaria
Esquina	8	1/8 o 12.5%
Arista	4	1/4 o 25%
Cara	2	1/2 o 50%
En cualquier otro sitio	1	1 o 100%

*La posición del centro del átomo es lo que importa. Los átomos que están cerca de los límites de la celda unitaria, pero no en una esquina, arista o cara, se cuentan como si residieran 100% dentro de esa celda unitaria.

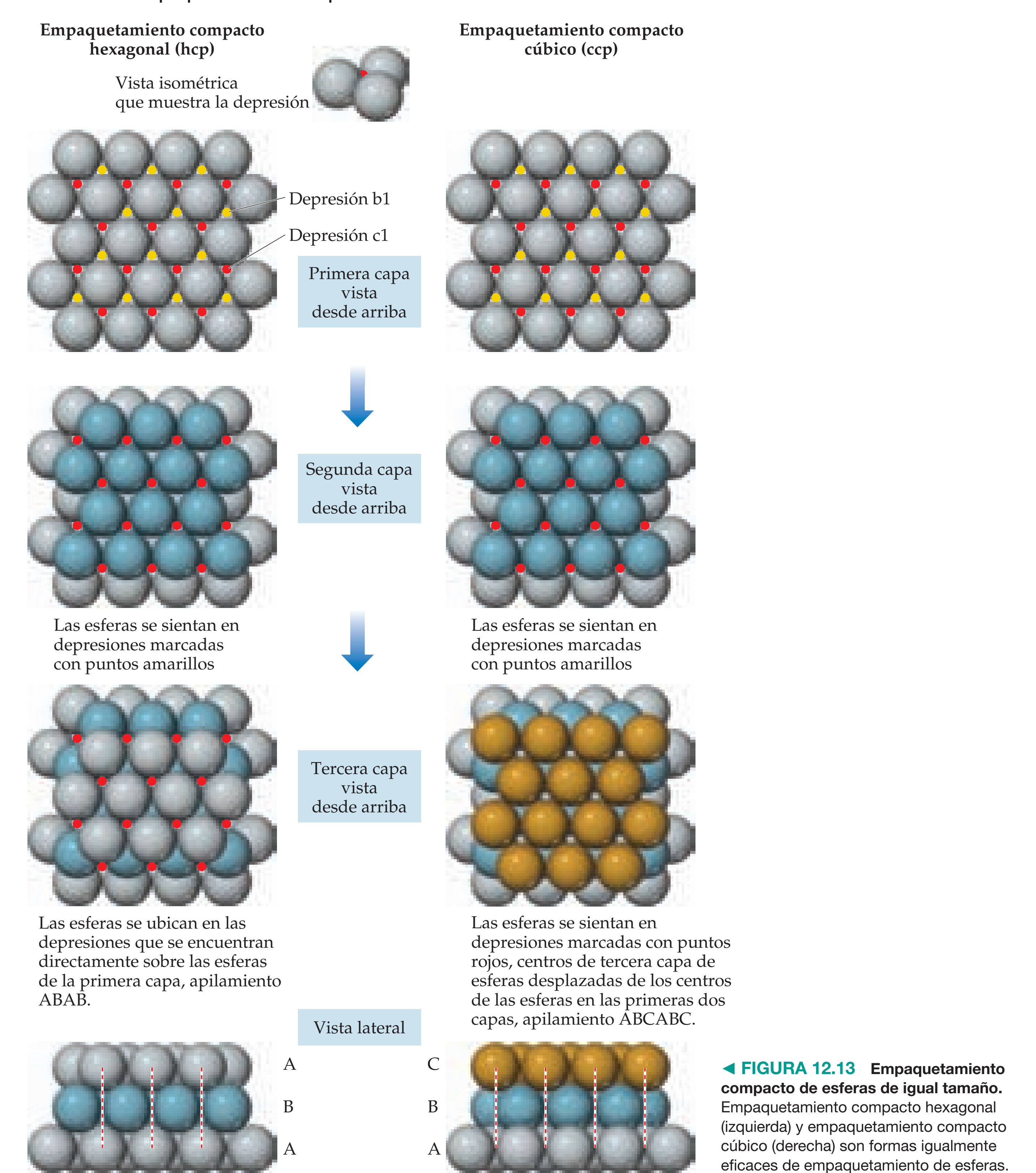
Empaquetamiento compacto

La escasez de electrones de valencia y el hecho de que están colectivamente compartidos favorecen que los átomos de un metal se empaqueten de forma compacta. Debido a que los átomos son objetos esféricos, podemos entender las estructuras de los metales al considerar cómo empaquetar esferas. La mejor forma de empacar una capa de esferas de igual tamaño es rodear cada esfera por seis vecinas, como se muestra en la parte superior de la ▶ **FIGURA 12.13**. Para formar una estructura tridimensional, es necesario apilar capas adicionales en la parte superior de esta capa base. Para maximizar la eficiencia de empaque de la segunda capa de esferas, estas deben colocarse en las depresiones formadas por las esferas de la primera capa. Si se empieza por colocar un átomo en la depresión marcada como b1, las esferas restantes llenan todas las depresiones marcadas con puntos amarillos. Si se fuera a llenar primero la depresión marcada con c1, se llenarían todas las depresiones marcadas con puntos rojos. Es importante darse cuenta de que las esferas son demasiado grandes para cubrir simultáneamente ambos conjuntos de depresiones. Para seguir el análisis, arbitrariamente se pone la segunda capa en las depresiones marcadas con puntos amarillos.

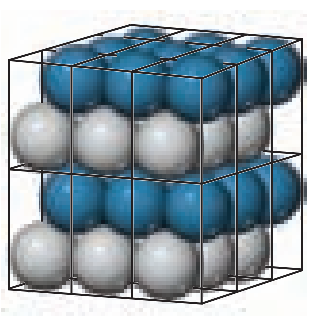
Para la tercera capa, se tienen dos opciones para colocar las esferas. Una es poner la tercera capa en las depresiones que se encuentran directamente sobre las esferas en la primera capa. Esto se hace en el lado izquierdo de la figura 12.13, como se muestra por las líneas rojas punteadas en la vista lateral. Siguiendo este patrón, la cuarta capa se encuentra directamente sobre las esferas de la segunda capa, lo que conduce al apilamiento ABAB... que se muestra a la izquierda. Este tipo de apilamiento se denomina **empaquetamiento compacto hexagonal** (hcp, por las siglas de *hexagonal close packing*). De forma alternativa, las esferas de la tercera capa podrían estar directamente sobre las depresiones que se marcaron con puntos rojos en la primera capa. En este arreglo, las esferas de la tercera capa no se colocan directamente encima de las esferas en cualquiera de las primeras dos capas, como se muestra por las líneas rojas punteadas en la parte inferior derecha de la figura 12.13. Las capas posteriores repiten esta secuencia para dar el patrón de apilamiento ABCABC... que se muestra a la derecha. Este tipo de apilamiento se denomina **empaquetamiento compacto cúbico** (ccp, por las siglas de *cubic close packing*). Tanto en el empaquetamiento compacto hexagonal como en el empaquetamiento compacto cúbico, cada esfera tiene 12 vecinos equidistantes más cercanos: seis en la misma capa, tres de la capa de arriba y tres de la capa de abajo. Se dice que cada esfera tiene un **número de coordinación** de 12. El número de coordinación es la cantidad de átomos inmediatos que rodean un átomo dado en una estructura cristalina.

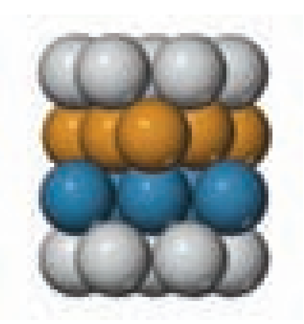
IMAGINE

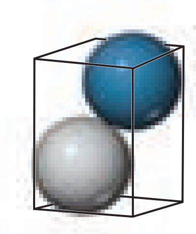
¿Qué tipo de red bidimensional describe la estructura de una sola capa de átomos con empaquetamiento compacto?



◀ **FIGURA 12.13 Empaquetamiento compacto de esferas de igual tamaño.** Empaquetamiento compacto hexagonal (izquierda) y empaquetamiento compacto cúbico (derecha) son formas igualmente eficaces de empaquetamiento de esferas.







a) Empaquetamiento compacto hexagonal de un metal



b) Empaquetamiento compacto cúbico de un metal

▶ **FIGURA 12.14 Las celdas unitarias para *a*) empaquetamiento compacto hexagonal de un metal y *b*) empaquetamiento compacto cúbico de un metal.** Las líneas continuas indican los límites de las celdas unitarias.

La estructura extendida de un empaquetamiento compacto hexagonal de metal se muestra en la ▲ **FIGURA 12.14*a***). Hay dos átomos en la celda unitaria hexagonal primitiva, uno de cada capa. Ningún átomo se encuentra directamente en los puntos de red, que están situados en las esquinas de la celda unitaria. La presencia de dos átomos en la celda unitaria es congruente con la secuencia de apilamiento de las dos capas ABAB... asociada con el empaquetamiento hcp.

Aunque no es evidente de forma inmediata, la estructura que resulta del empaquetamiento compacto cúbico tiene una celda unitaria que es idéntica a la celda unitaria cúbica centrada en la cara que nos encontramos antes [figura 12.11*c*)]. La relación entre la capa empaquetada ABC... y la celda unitaria cúbica centrada en la cara se muestra en la figura 12.14*b*). En dicha figura se observa que las capas se apilan perpendicularmente a la diagonal del cuerpo de la celda unitaria cúbica.


PIÉNSELO UN POCO

Para las estructuras metálicas, ¿la eficiencia de empaquetamiento (véase el ejercicio resuelto 12.1) aumenta o disminuye conforme el número de vecinos más cercanos (el número de coordinación) disminuye?

EJERCICIO RESUELTO 12.1 Cálculo de la eficiencia de empaquetamiento

No es posible empaquetar esferas juntas sin dejar algunos espacios vacíos entre ellas. La *eficiencia de empaquetamiento* es la fracción de espacio en un cristal que está realmente ocupado por átomos. Determine la eficiencia de empaquetamiento de un metal cúbico centrado en la cara.

SOLUCIÓN

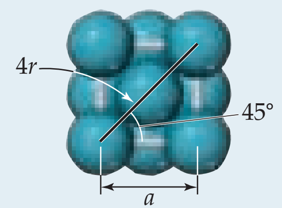
Análisis Se debe determinar el volumen ocupado por los átomos que se encuentran en la celda unitaria y dividir este número entre el volumen de la celda unitaria.

Estrategia Se puede calcular el volumen ocupado por los átomos al multiplicar el número de átomos en una celda unitaria por el volumen de la esfera que representa un átomo, $4\pi r^3/3$. Para determinar el volumen de la celda unitaria, primero hay que identificar la dirección en la que los átomos se tocan entre sí. A continuación, se utiliza la geometría para expresar la longitud de la arista de la celda unitaria cúbica, a, en función del radio de los átomos, r. Una vez que se conoce la longitud de la arista, el volumen de la celda es simplemente a^3.

Solución Como se muestra en la figura 12.12, un metal cúbico centrado en las caras tiene cuatro átomos por celda unitaria. Por lo tanto, el volumen ocupado por los átomos es

$$\text{Volumen ocupado} = 4 \times \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right) = \frac{16\pi r^3}{3}$$

Para un metal cúbico centrado en las caras, los átomos se tocan a lo largo de la diagonal de una cara de la celda unitaria:



Por lo tanto, una diagonal a través de una cara de la celda unitaria es igual a 4 veces el radio atómico, *r*. Usando trigonometría simple y la identidad trigonométrica $\cos(45°) = \sqrt{2}/2$, es posible demostrar que

$$a = 4r\cos(45°) = 4r\left(\sqrt{2}/2\right) = (2\sqrt{2})r$$

Finalmente, se calcula la eficiencia del empaquetamiento dividiendo el volumen ocupado por los átomos entre el volumen de la celda unitaria cúbica, a^3:

$$\text{eficiencia de empaquetamiento} = \frac{\text{volumen de átomos en la celda unitaria}}{\text{volumen de la celda unitaria}} = \frac{\left(\frac{16}{3}\right)\pi r^3}{(2\sqrt{2})^3 r^3} = 0.74 \text{ o } 74\%$$

EJERCICIOS DE PRÁCTICA

Determine la eficiencia de empaquetamiento mediante el cálculo de la fracción del espacio ocupado por los átomos de un metal cúbico centrado en el cuerpo.

Respuesta: 0.68 o 68%

Aleaciones

Una **aleación** es un material que contiene más de un elemento y tiene las propiedades características de un metal. La aleación de los metales es de gran importancia, porque es una de las principales formas de modificar las propiedades de los elementos metálicos puros. Casi todos los usos comunes del hierro, por ejemplo, implican aleaciones de diferente composición. El bronce se forma mediante la aleación de cobre y estaño, mientras que el latón es una aleación de cobre y zinc. El oro puro es demasiado blando para usarse en joyería, pero las aleaciones de oro son mucho más duras (véase el recuadro "La química en acción: Aleaciones de oro"). Otras aleaciones comunes se describen en la ▼ **TABLA 12.2**.

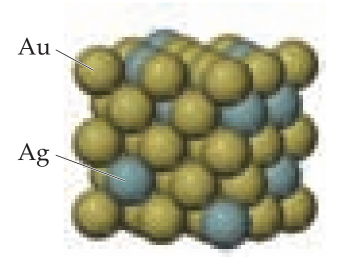
TABLA 12.2 • Algunas aleaciones comunes

Nombre	Elemento primario	Composición típica (en masa)	Propiedades	Usos
Metal de Wood	Bismuto	50% Bi, 25% Pb, 12.5% Sn, 12.5% Cd	Bajo punto de fusión (70 °C)	Tapones de fusibles, rociadores automáticos
Latón amarillo	Cobre	67% Cu, 33% Zn	Dúctil, pulido	Artículos de ferretería
Bronce	Cobre	88% Cu, 12% Sn	Duro y químicamente estable en el aire seco	Aleación importante para las primeras civilizaciones
Acero inoxidable	Hierro	80.6% Fe, 0.4% C, 18% Cr, 1% Ni	Resiste a la corrosión	Artículos de mesa, instrumentos quirúrgicos
Soldadura de plomero	Plomo	67% Pb, 33% Sn	Bajo punto de fusión (275 °C)	Uniones de soldadura
Plata esterlina	Plata	92.5% Ag, 7.5% Cu	Superficie brillante	Artículos de mesa
Amalgama dental	Plata	70% Ag, 18% Sn, 10% Cu, 2% Hg	Fácil de trabajar	Empastes dentales

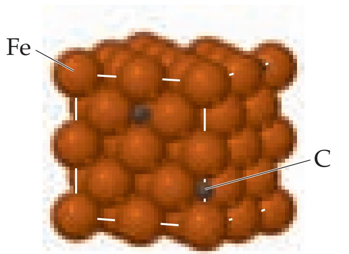


IMAGINE

¿Qué determina en una disolución sólida cuál especie es el soluto y cuál el disolvente?



Aleación de sustitución
Oro de 14 quilates



Aleación intersticial
Acero

▲ **FIGURA 12.15 Distribución de átomos de soluto y disolvente en una aleación de sustitución y una aleación intersticial.** Ambos tipos de aleaciones son disoluciones sólidas y, por lo tanto, mezclas homogéneas.

Las aleaciones se pueden dividir en cuatro categorías: aleaciones sustitucionales, aleaciones intersticiales, aleaciones heterogéneas y compuestos intermetálicos. Las aleaciones sustitucionales e intersticiales son mezclas homogéneas en las que los componentes se dispersan aleatoriamente y de manera uniforme (▲ **FIGURA 12.15**). (Sección 1.2) Los sólidos que forman mezclas homogéneas se denominan disoluciones sólidas. Cuando los átomos del soluto en una disolución sólida ocupan posiciones normalmente ocupadas por un átomo de disolvente, tenemos una **aleación sustitucional**. Cuando los átomos de soluto ocupan posiciones intersticiales en los "huecos" entre los átomos del disolvente, tenemos una **aleación intersticial** (figura 12.15).

Las aleaciones sustitucionales se forman cuando los dos componentes metálicos tienen radios atómicos y características de unión química similares. Por ejemplo, la plata y el oro forman una aleación en todo el intervalo de composiciones posibles. Cuando dos metales difieren en el radio por más de aproximadamente 15%, la solubilidad es por lo regular más limitada.

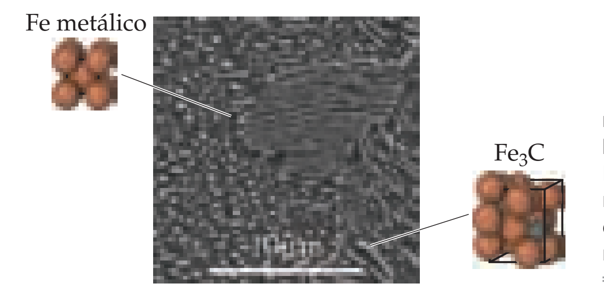
Para formar una aleación intersticial, los átomos de soluto deben tener un radio atómico de unión mucho menor que el de los átomos de disolvente. Por lo regular, el elemento intersticial es un no metal que forma enlaces covalentes con los átomos de metal vecinos. La presencia de los enlaces adicionales proporcionados por el componente intersticial hace que la red metálica sea dura, más fuerte y menos dúctil. Por ejemplo, el acero, que es mucho más duro y fuerte que el hierro puro, es una aleación de hierro que contiene hasta 3% de carbono. Los *aceros suaves* contienen menos de 0.2% de carbono, son maleables y dúctiles y se utilizan para hacer cables, clavos y cadenas. Los *aceros medios* contienen de 0.2 a 0.6% de carbono, son más resistentes que los suaves y se utilizan para hacer vigas y rieles. Los *aceros al alto carbono*, utilizados en cubiertos, herramientas y resortes, contiene de 0.6 a 1.5% de carbono. En los tres tipos se pueden agregar otros elementos para formar *aceros aleados*. Por ejemplo, se puede añadir vanadio y cromo para dar resistencia ante la corrosión.



PIÉNSELO UN POCO

¿Se esperaría que la aleación $PdB_{0.15}$ sea una aleación de sustitución o una aleación intersticial?

Una de las aleaciones de hierro más importantes es el acero inoxidable, que contiene aproximadamente 0.4% de carbono, 18% de cromo y 1% de níquel. El cromo se obtiene por reducción de la cromita ($FeCr_2O_4$) por el carbono en un horno eléctrico. El producto de la reducción es *ferrocromo* ($FeCr_2$), que se agrega en la cantidad apropiada al hierro fundido para conseguir la composición deseada del acero. La proporción de los elementos presentes en el acero puede variar en un amplio intervalo, lo que da por resultado una gran variedad de propiedades físicas y químicas específicas de los materiales.



◄ **FIGURA 12.16 Vista microscópica de la estructura de la aleación heterogénea perlita.** Las regiones oscuras son hierro metálico con estructura cúbica centrada en el cuerpo, y las regiones más claras son cementita, Fe_3C.

En una **aleación heterogénea** los componentes no se dispersan de manera uniforme. Por ejemplo, la aleación heterogénea perlita contiene dos fases (▲ **FIGURA 12.16**). Una fase es esencialmente hierro puro con estructura cúbica centrada en el cuerpo y la otra es el compuesto Fe_3C, conocido como cementita. En general, las propiedades de las aleaciones heterogéneas dependen tanto de la composición como de la manera en que se forma el sólido a partir de la mezcla fundida. Por ejemplo, las propiedades de una aleación heterogénea formada por enfriamiento rápido de una mezcla fundida son claramente diferentes de las propiedades de una aleación formada por un enfriamiento lento de la misma mezcla.

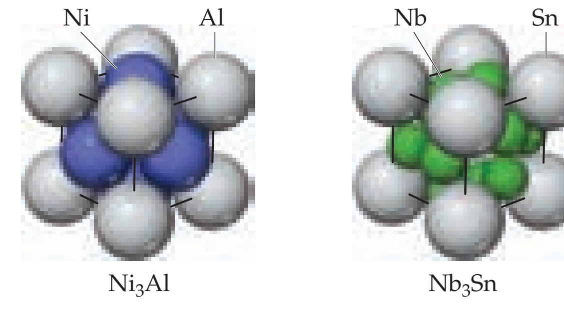
Los **compuestos intermetálicos** son compuestos en lugar de mezclas. Por esta razón tienen propiedades definidas y su composición no puede variar. A diferencia de los átomos en aleaciones sustitucionales e intersticiales, los distintos tipos de átomos en un compuesto intermetálico están ordenados en lugar de tener una distribución aleatoria. El ordenamiento de los átomos en un compuesto intermetálico generalmente conduce a una mejor estabilidad estructural y a puntos de fusión superiores que los que se observan en los metales constituyentes. Estas características son atractivas para aplicaciones de alta temperatura. En el lado negativo, los compuestos intermetálicos son a menudo más frágiles que las aleaciones sustitucionales.

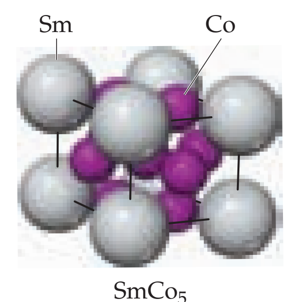
Los compuestos intermetálicos desempeñan muchos papeles importantes en la sociedad moderna. El compuesto intermetálico Ni_3Al es un componente principal de los motores de aviones a propulsión debido a su baja densidad y a su resistencia a las altas temperaturas. Las hojas de afeitar a menudo se recubren con Cr_3Pt, que agrega dureza, lo que permite que la cuchilla se mantenga afilada por más tiempo. Ambos compuestos tienen la estructura que se muestra en el lado izquierdo de la ▼ **FIGURA 12.17**. El compuesto Nb_3Sn, también se muestra en la figura 12.17; es un superconductor, una sustancia que, cuando se enfría por debajo de una temperatura crítica, conduce electricidad sin resistencia. En el caso del Nb_3Sn, la superconductividad se observa solo cuando la temperatura cae por debajo de 18 K. Los superconductores se utilizan en los imanes de los aparatos de Imagenología por Resonancia Magnética Nuclear (IREMAN), muy empleados para obtener imágenes con fines médicos. La necesidad de mantener los imanes enfriados a una temperatura tan baja es parte de la razón por la cual los dispositivos de IREMAN son de operación costosa. El compuesto hexagonal intermetálico $SmCo_5$, que se muestra en el lado derecho de la figura 12.17, se utiliza para hacer los imanes permanentes que se encuentran en auriculares ligeros y altavoces de alta fidelidad. Un compuesto relacionado con la misma estructura, el $LaNi_5$, se utiliza como ánodo en baterías de hidruro metálico de níquel.



IMAGINE

En el dibujo de la celda unitaria de la derecha, ¿por qué vemos ocho átomos de Sm y nueve de Co si la fórmula empírica es $SmCo_5$?





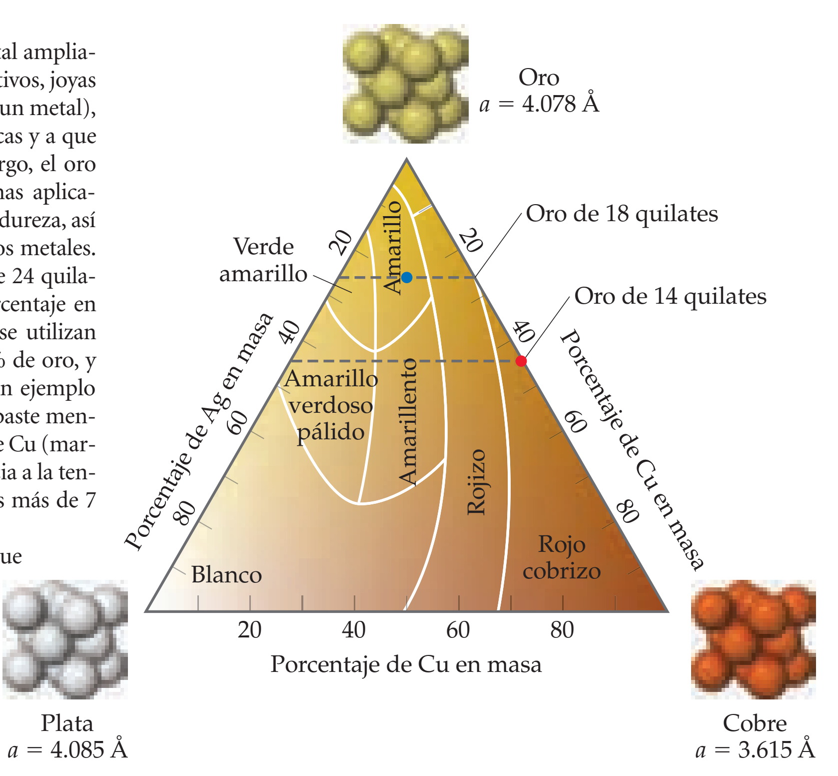
▲ **FIGURA 12.17 Tres ejemplos de compuestos intermetálicos.**

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Aleaciones de oro

El oro ha sido, durante mucho tiempo, un metal ampliamente utilizado para elaborar objetos decorativos, joyas y monedas, gracias a su color inusual (para un metal), su resistencia a muchas reacciones químicas y a que se puede trabajar fácilmente. Sin embargo, el oro puro es demasiado blando para muchas aplicaciones, incluso en orfebrería. Para aumentar su resistencia y dureza, así como para modificar su color, a menudo es aleado con otros metales. En el comercio de joyas, el oro puro se conoce como oro de 24 quilates. El número de quilates disminuye a medida que el porcentaje en masa de oro se reduce. Las aleaciones más comunes que se utilizan en joyería son de 14 quilates, que es $(14/24) \times 100 = 58\%$ de oro, y 18 quilates, que es $(18/24) \times 100 = 75\%$ de oro. Como un ejemplo de cómo la aleación modifica las propiedades de un metal, baste mencionar que una aleación que es 75% Au, 12.5% Ag y 12.5% de Cu (marcado con el punto azul en la figura 12.18) tiene una resistencia a la tensión que es más de 10 veces mayor que la del oro puro y es más de 7 veces más duro que el oro puro.

El color del oro varía dependiendo de los metales con que se alea. El oro normalmente se alea con plata o cobre. Los tres elementos cristalizan con una estructura cúbica centrada en las caras. El hecho de que los tres elementos tengan radios similares (Au y Ag son casi del mismo tamaño, Cu es aproximadamente 11% más pequeño) y cristalicen con el mismo tipo de estructura hace posible formar aleaciones sustitucionales casi con cualquier composición. Las variaciones en el color de estas aleaciones como una función de la composición se muestran en la ▶ **FIGURA 12.18**. El oro aleado con plata y cobre a partes iguales toma el color amarillo dorado que asociamos con el oro de joyería. El oro rojo o rosa es una aleación rica en cobre (▶ **FIGURA 12.19**). Las aleaciones ricas en plata adquieren un tono verdoso, que finalmente da lugar a un blanco plateado conforme la plata se convierte en el componente mayoritario.



▲ **FIGURA 12.18 Colores de aleaciones de Au-Ag-Cu en función de la composición.**

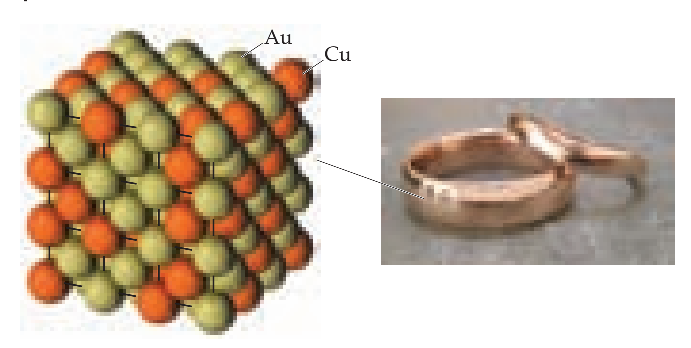
12.4 ENLACE METÁLICO

Considere las estructuras de elementos del tercer periodo (Na–Ar). El argón con ocho electrones de valencia tiene un octeto completo y, como resultado, no se forma ningún enlace. El cloro, el azufre y el fósforo forman moléculas (Cl_2, S_8 y P_4) en las que los átomos forman uno, dos y tres enlaces, respectivamente (▶ **FIGURA 12.20**). El silicio forma una red sólida extendida en la que cada átomo está unido a cuatro vecinos equidistantes. Cada uno de estos elementos forma (8–*N*) enlaces, donde *N* es el número de electrones de valencia. Este comportamiento se puede entender fácilmente a través de la aplicación de la regla del octeto.

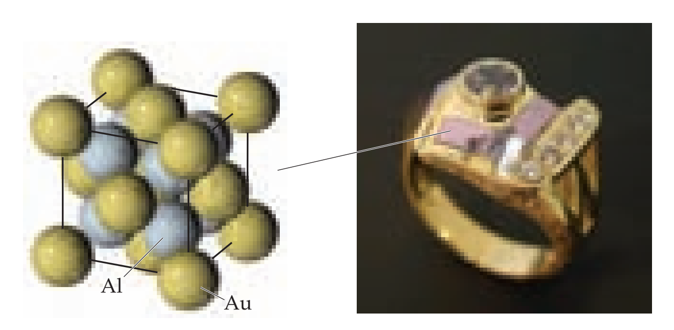
Si la tendencia (8–*N*) continúa conforme se va hacia la izquierda en la tabla periódica, es de esperar que el aluminio (tres electrones de valencia) forme cinco enlaces. Sin embargo, al igual que muchos otros metales, el aluminio adopta una estructura de empaquetamiento compacto con 12 vecinos cercanos. El magnesio y el sodio también adoptan estructuras metálicas. ¿Cuál es la causa de este cambio abrupto en el mecanismo de enlace preferido? La respuesta es que, como ya se indicó, los metales no tienen suficientes electrones en la capa de valencia para satisfacer sus requisitos de unión mediante la formación de enlaces de pares de electrones localizados. En respuesta a esta deficiencia, los electrones de valencia se comparten colectivamente. Una estructura en la que los átomos están en empaquetamiento compacto facilita este intercambio de electrones deslocalizados.

IMAGINE

¿En cuál de estas aleaciones están los átomos de oro y los otros átomos (Cu o Al) dispuestos al azar?



Oro rojo de 14 quilates, una aleación de sustitución marcada con un punto rojo en la figura 12.18



Oro púrpura, el compuesto intermetálico $AuAl_2$

▲ **FIGURA 12.19** **Oro rojo y púrpura en los niveles macro y microscópico.**

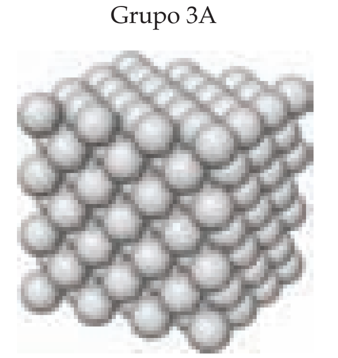
El oro también puede alearse con muchos otros metales. Por lo regular, el oro blanco se obtiene mediante la aleación de níquel o paladio con oro. Aunque las aleaciones de Ni-Au son más baratas, por lo regular se consideran inferiores porque son más difíciles de trabajar y porque muchas personas sufren una reacción alérgica al níquel. Todas estas aleaciones son sustitucionales, pero el oro forma también algunos compuestos intermetálicos interesantes. Al reaccionar oro y aluminio en una relación molar de 1:2 se produce el compuesto intermetálico $AuAl_2$, que se conoce como oro púrpura por su color inusual. Si el aluminio se sustituye con indio para formar $AuIn_2$, el color cambia a azul. Debido a que son compuestos intermetálicos, el oro púrpura y el azul son frágiles, lo que hace que sea muy difícil elaborar anillos y otras piezas de joyería con ellos. Sin embargo, se pueden utilizar como piedras preciosas o incrustaciones, como en el anillo que se muestra en la figura 12.19.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 12.41, 12.42, 12.110

IMAGINE

¿Cuántos pares de electrones no enlazantes hay por átomo de cloro, azufre, fósforo y silicio?

Grupo 3A

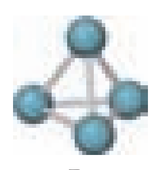


Al
12 vecinos más cercanos

Grupo 4A

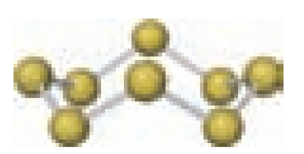
Si
4 electrones de valencia
8 − 4 = 4 enlaces por átomo

Grupo 5A



P_4
5 electrones de valencia
8 − 5 = 3 enlaces por átomo

Grupo 6A



S_8
6 electrones de valencia
8 − 6 = 2 enlaces por átomo

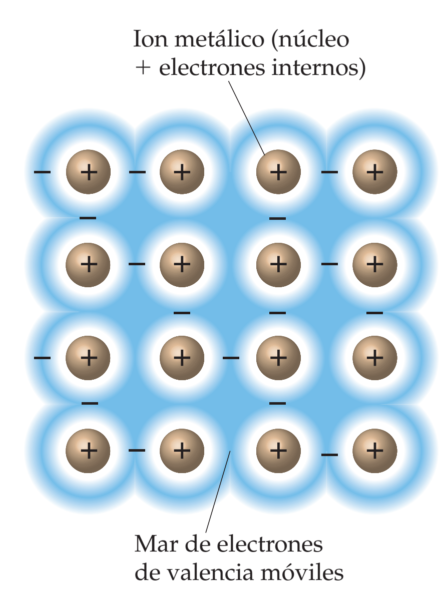
Grupo 7A



Cl_2
7 electrones de valencia
8 − 7 = 1 enlaces por átomo

Enlace metálico | Enlace covalente

▲ **FIGURA 12.20** **Enlace en elementos del periodo 3.**



▲ **FIGURA 12.21 Modelo del mar de electrones del enlace metálico.** Los electrones de valencia se deslocalizan para formar un mar de electrones móviles que rodean y mantienen unidos un gran arreglo de iones metálicos.

Modelo del mar de electrones

Un modelo sencillo que explica algunas de las características más importantes de los metales es el **modelo del mar de electrones**, que representa el metal como un conjunto de cationes metálicos en un "mar" de electrones de valencia (◄ **FIGURA 12.21**). Los electrones están confinados en el metal por atracciones electroestáticas con los cationes y están distribuidos uniformemente por toda la estructura. Sin embargo, los electrones son móviles, y ningún electrón individual se asocia a un ion metálico en particular. Cuando se aplica un voltaje a un alambre de metal, los electrones, cargados negativamente, fluyen a través del metal hacia el polo del alambre cargado positivamente.

La alta conductividad térmica de los metales también se explica por la presencia de electrones en movimiento. El movimiento de los electrones en respuesta a gradientes de temperatura permite la expedita transferencia de energía cinética a través del sólido.

La capacidad de los metales para deformarse (su maleabilidad y ductilidad) se explica por el hecho de que los átomos metálicos forman enlaces con muchos vecinos. Los cambios en las posiciones de los átomos producidos en la restructuración del metal están parcialmente acomodados por una redistribución de los electrones.

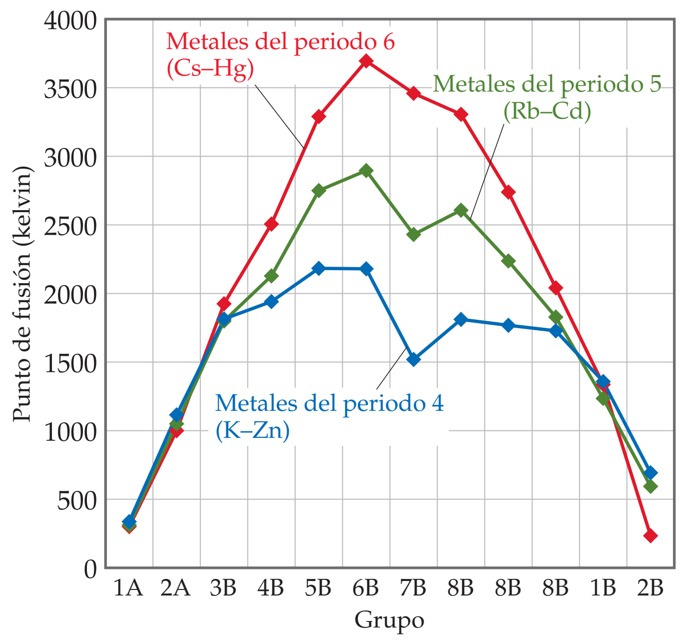
Modelo del orbital molecular

Aunque el modelo del mar de electrones funciona de forma sorprendente, dada su sencillez, no basta para explicar muchas de las propiedades de los metales. Por ejemplo, según el modelo, la fuerza de enlace entre los átomos metálicos debería aumentar constantemente cuando el número de electrones de valencia se incrementa, dando como resultado el correspondiente incremento en los puntos de fusión. Sin embargo, los elementos cercanos a la región media de la serie de metales de transición, y no los del extremo, tienen los puntos de fusión más altos en sus respectivos periodos (▼ **FIGURA 12.22**). Esta tendencia implica que primero aumenta la fuerza del enlace metálico con el incremento del número de electrones y luego disminuye. Tendencias similares se observan en otras propiedades físicas de los metales, como el punto de ebullición, el calor de fusión y la dureza.

Para obtener una imagen más precisa de la unión de los metales se debe recurrir a la teoría de los orbitales moleculares. En las secciones 9.7 y 9.8 se aprendió cómo los orbitales moleculares se crean a partir del traslape y la suma de los orbitales atómicos. Algunas de las reglas de la teoría de orbitales moleculares son:

IMAGINE

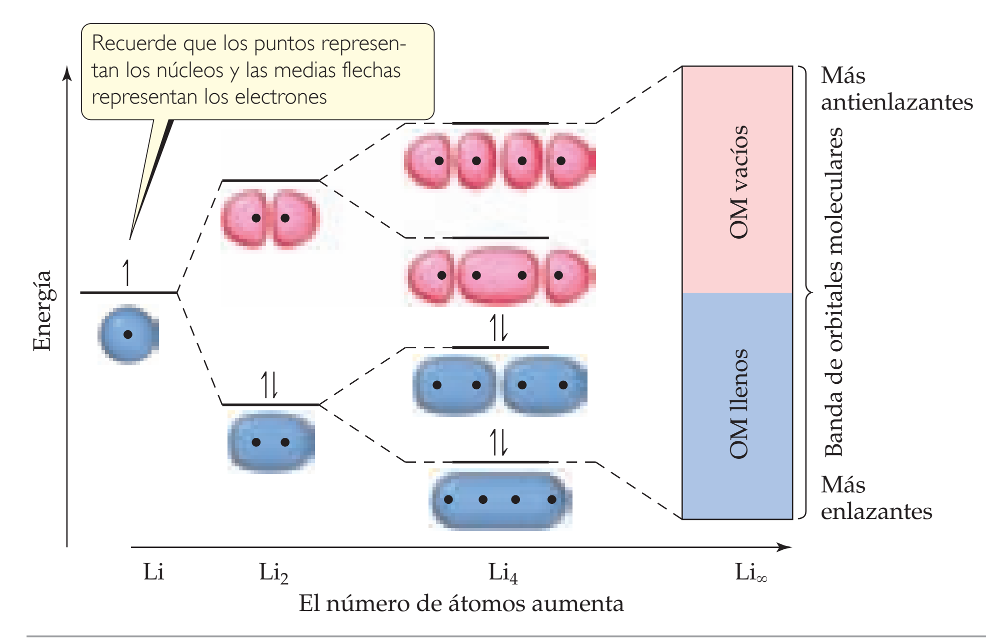
¿Qué elemento en cada periodo tiene el punto de fusión más alto? ¿En cada caso, el elemento que nombró está al principio, en medio o al final de su periodo?



▲ **FIGURA 12.22 Puntos de fusión de los metales de los periodos 4, 5 y 6.**

IMAGINE

¿Cómo cambia la separación de energía entre los orbitales moleculares cuando aumenta el número de átomos de la cadena?



◀ **FIGURA 12.23 Los niveles de energía discretos en las moléculas individuales se convierten en bandas continuas de energía en un sólido.** Los orbitales ocupados están sombreados en azul y los orbitales vacíos en rojo.

1. Los orbitales atómicos se combinan para formar orbitales moleculares que pueden extenderse sobre toda la molécula.
2. Un orbital molecular puede contener cero, uno o dos electrones.
3. El número de orbitales moleculares en una molécula es igual al número de orbitales atómicos que se combinan para formar orbitales moleculares.

Las estructuras electrónicas de los sólidos cristalinos y las pequeñas moléculas tienen semejanzas y diferencias. Para ejemplificar, considere cómo cambia el diagrama de orbitales moleculares para una cadena de átomos de litio conforme aumenta la longitud de la cadena (▲ **FIGURA 12.23**). Cada átomo de litio contiene un orbital 2*s* medio lleno en su capa de valencia. El diagrama de orbitales moleculares para Li_2 es análogo al de una molécula de H_2: un orbital molecular de enlace lleno y un orbital molecular de antienlace vacío con un plano nodal entre los átomos. (Sección 9.7) Para el Li_4, hay cuatro orbitales moleculares, que van desde el orbital de menor energía, donde las interacciones orbitales son completamente de enlace (0 planos nodales), al orbital de energía más alta, donde todas las interacciones son de antienlace (3 planos nodales).

A medida que la longitud de la cadena aumenta, el número de orbitales moleculares se incrementa. Independientemente de la longitud de la cadena, los orbitales de más baja energía son siempre de enlace completo y los orbitales de mayor energía siempre son de total antienlace. Además, debido a que cada átomo de litio tiene un solo orbital atómico en la capa de valencia, el número de orbitales moleculares es igual al número de átomos de litio en la cadena. Debido a que cada átomo de litio tiene un electrón de valencia, la mitad de los orbitales moleculares están totalmente ocupados y la otra mitad están vacíos, sin importar la longitud de la cadena.*

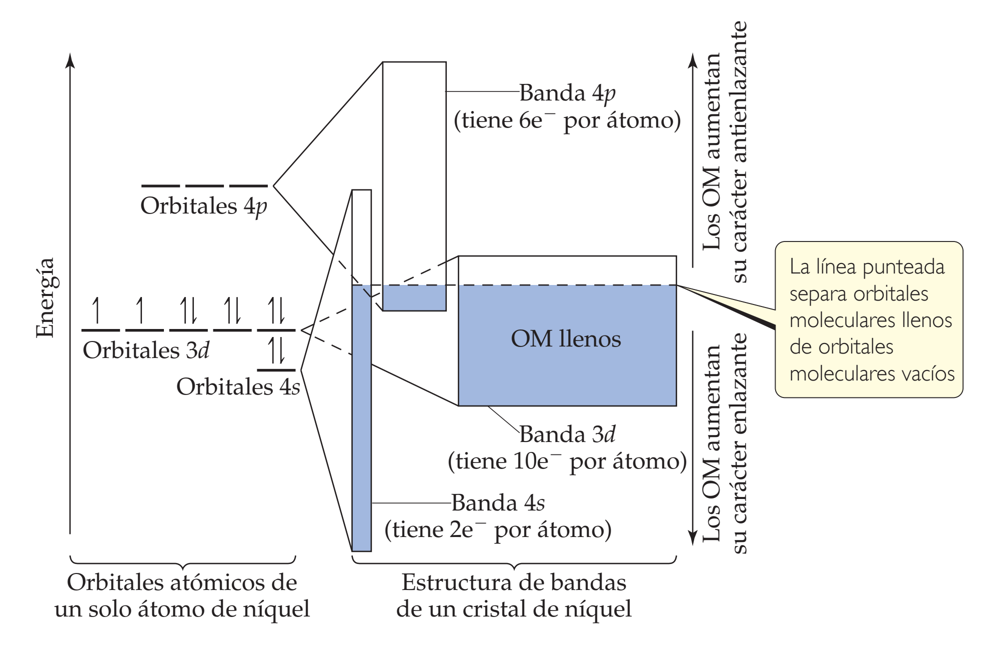
Si la cadena se hace muy larga, hay tantos orbitales moleculares que la separación energética entre ellos se hace demasiado pequeña. A medida que la longitud de la cadena tiende al infinito, los estados de energía permitidos se convierten en una **banda** continua. Para un cristal que es lo suficientemente grande como para verse a simple vista (o incluso con un microscopio óptico), el número de átomos es demasiado grande. Por consiguiente, la estructura electrónica del cristal es como la de la cadena infinita, que consiste en bandas, como se muestra en el lado derecho de la figura 12.23.

Las estructuras electrónicas de la mayoría de los metales son más complicadas de lo que se muestra en la figura 12.23, porque se tiene que considerar más de un tipo de orbital

*Esto es estrictamente cierto solo para cadenas con un número par de átomos.

IMAGINE

Si el metal fuera de potasio en lugar de níquel, ¿cuáles bandas, 4*s*, 4*p* o 3*d*, estarían parcialmente ocupadas?



▲ **FIGURA 12.24 La estructura electrónica de bandas del níquel.**

atómico de cada átomo. Como cada tipo de orbital puede generar su propia banda, la estructura electrónica de un sólido por lo general consiste en una serie de bandas. La estructura electrónica de un sólido macizo se conoce como **estructura de bandas**.

La estructura de bandas de un metal típico se muestra esquemáticamente en la ▲ **FIGURA 12.24**. El llenado de electrones descrito corresponde al níquel metálico, pero las características básicas de otros metales son similares. La configuración electrónica de un átomo de níquel es [Ar] $3d^8 4s^2$, como se aprecia en el lado izquierdo de la figura. Las bandas de energía que se forman a partir de cada uno de estos orbitales se muestran en el lado derecho. Los orbitales 4*s*, 4*p* y 3*d* se tratan de forma independiente; cada uno da origen a una banda de orbitales moleculares. En la práctica, estas bandas sobrepuestas no son completamente independientes unas de otras, pero en el contexto de la presente discusión, la simplificación es razonable.

Las bandas 4*s*, 4*p* y 3*d* se diferencian entre sí en el intervalo de energía que abarcan (representado por las alturas de los rectángulos en la parte derecha de la figura 12.24) y en el número de electrones que pueden contener (representado por el área de los rectángulos). Las bandas 4*s*, 4*p* y 3*d* pueden tener 2, 6 y 10 electrones por átomo, respectivamente, dos por orbital, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. (Sección 6.7) El intervalo de energía generado por la banda 3*d* es menor que el intervalo abarcado por las bandas 4*s* y 4*p* porque los orbitales 3*d* son más pequeños y, por lo tanto, se traslapan con los orbitales de los átomos vecinos con menos eficacia. Esto reduce la fuerza de las interacciones de enlace, que predominan en la parte inferior de la banda, así como las interacciones de antienlace, que dominan la parte superior de la banda. Como resultado, la banda 3*d* abarca un intervalo más estrecho de energía que las bandas 4*s* y 4*p*.

Muchas propiedades de los metales se entienden a partir de la figura 12.24. Se puede pensar en la banda de energía como un recipiente parcialmente lleno de electrones. El llenado incompleto de la banda de energía da lugar a las propiedades metálicas características. Los electrones en los orbitales cercanos a la parte superior de los niveles ocupados requieren un aporte de energía muy pequeño para ser "promovidos" a los orbitales de mayor energía que se encuentran desocupados. Bajo la influencia de cualquier fuente de excitación, como un potencial eléctrico aplicado o una entrada de energía térmica, los electrones se mueven en niveles previamente vacíos y, por lo tanto, están libres para desplazarse a través de la red, elevando la conductividad eléctrica y térmica.

Sin el traslape de las bandas de energía, las propiedades periódicas de los metales no se podrían explicar. En ausencia de las bandas *d* y *p*, se esperaría que la banda *s* de los metales alcalinos estuviera medio llena (grupo 1A) y la de los metales alcalinotérreos quedara completamente llena (grupo 2A). Si eso fuera cierto, metales como el magnesio, el calcio y el estroncio no serían buenos conductores eléctricos ni térmicos, en desacuerdo con las observaciones experimentales.

Mientras que la conductividad de los metales puede comprenderse cualitativamente utilizando el modelo del mar de electrones o el modelo de orbitales moleculares, muchas de las propiedades físicas de los metales de transición, como los puntos de fusión que se representan en la figura 12.22, solo se explican con el último modelo. El modelo de orbitales moleculares predice que el enlace primero se hace más fuerte conforme el número de electrones de valencia aumenta y los orbitales de enlace se van poblando. Al pasar más allá de los elementos centrales de la serie de los metales de transición, los enlaces se debilitan conforme se llenan los orbitales de antienlace. Enlaces fuertes entre los átomos dan lugar a metales con puntos de fusión y ebullición mayores, calores de fusión más grandes, mayor dureza, etcétera.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué elemento, W o Au, tiene el mayor número de electrones en orbitales de antienlace? ¿Cuál cree que tiene el punto de fusión más alto?

12.5 SÓLIDOS IÓNICOS

Los **sólidos iónicos** se mantienen unidos por la atracción electrostática entre los cationes y aniones (enlaces iónicos). (Sección 8.2) Los altos puntos de fusión y de ebullición de los compuestos iónicos son una prueba de la fuerza de los enlaces iónicos. La fuerza de un enlace iónico depende de la carga y el tamaño de los iones. Como se analizó en los capítulos 8 y 11, las atracciones entre cationes y aniones se incrementan conforme aumentan las cargas de los iones. Por lo tanto, el NaCl, donde los iones tienen cargas de 1+ y 1−, funde a 801 °C, mientras que el MgO, donde los iones tienen cargas de 2+ y 2−, funde a 2852 °C. Las interacciones entre cationes y aniones también se incrementan conforme los iones son más pequeños, como se observa en los puntos de fusión de los halogenuros de metales alcalinos en la ▼ **TABLA 12.3**. Esta predisposición refleja las tendencias en la energía de la red que se analizó en la sección 8.2.

Aunque los sólidos iónicos y metálicos tienen altos puntos de fusión y de ebullición, las diferencias entre el enlace iónico y el metálico son responsables de los importantes contrastes en sus propiedades. Debido a que los electrones de valencia en los compuestos iónicos están confinados a los aniones, más que estar deslocalizados, los compuestos iónicos por lo común son aislantes eléctricos. Además, tienden a ser frágiles, una propiedad que se explica por las interacciones repulsivas entre los iones de carga similar. Cuando se aplica un esfuerzo a un sólido iónico, como en la ► **FIGURA 12.25**, los planos de los átomos, que antes del esfuerzo estaban organizados con cationes próximos a los aniones, cambian, de manera que la alineación se convierte en catión-catión, anión-anión. La interacción repulsiva resultante causa que los planos se separen entre sí. Por supuesto que la fragilidad no es necesariamente una cualidad negativa, como se evidencia en la belleza del corte de una piedra preciosa. Las múltiples facetas que son la base de esta belleza son posibles porque los cristales se rompen a lo largo de direcciones bien definidas con respecto a la red cristalina.

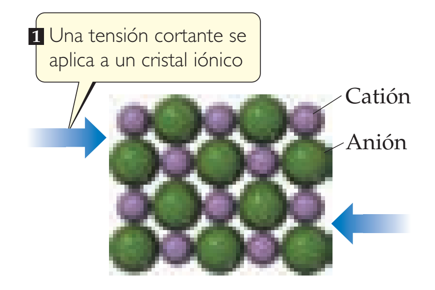
TABLA 12.3 • Propiedades de los halogenuros de metales alcalinos

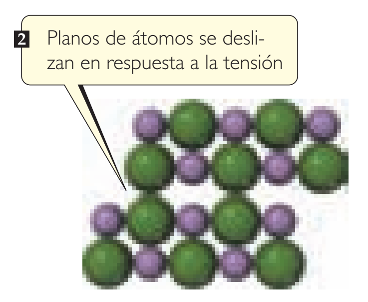
Compuesto	Distancia catión-anión (Å)	Energía de la red (kJ/mol)	Punto de fusión (°C)
LiF	2.01	1030	845
NaCl	2.83	788	801
KBr	3.30	671	734
RbI	3.67	632	674

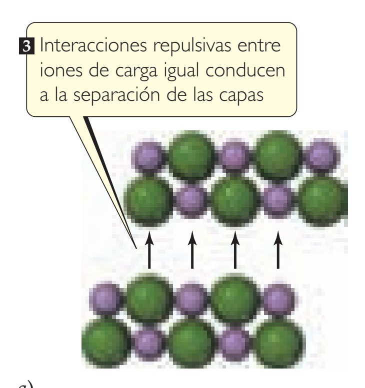


IMAGINE

¿Por qué no se rompen los metales de la manera que aquí se representa para las sustancias iónicas?







a)



b)

▲ **FIGURA 12.25 Fragilidad y tallado en cristales iónicos.** *a*) Cuando una tensión cortante se aplica a un sólido iónico, el cristal se separa a lo largo de un plano de átomos, como se muestra aquí. *b*) Esta propiedad de los cristales iónicos se utiliza para cortar piedras preciosas, como los rubíes.

Estructuras de sólidos iónicos

Al igual que los sólidos metálicos, los sólidos iónicos tienden a adoptar estructuras simétricas, con arreglos de átomos en empaquetamiento compacto. Sin embargo, surgen diferencias importantes porque ahora se tiene que empaquetar conjuntamente esferas que tienen diferentes radios y cargas opuestas. Debido a que a menudo los cationes son mucho más pequeños que los aniones (Sección 7.3), los números de coordinación en los compuestos iónicos son menores que los de los metales en empaquetamiento compacto. Incluso si los aniones y cationes fueran del mismo tamaño, los arreglos de empaquetamiento compacto vistos en los metales no se podrían replicar sin hacer que iones con carga igual entren en contacto unos con otros. Las repulsiones entre iones del mismo tipo hacen desfavorables esos arreglos. Las estructuras más favorables son aquellas en las que las distancias catión-anión estén tan cerca como se permita por sus radios iónicos, pero donde las distancias anión-anión y catión-catión se maximicen.

PIÉNSELO UN POCO

¿Es posible para todos los átomos en un compuesto iónico acomodarse sobre los puntos de red como lo hacen en las estructuras metálicas que se muestran en la figura 12.11?

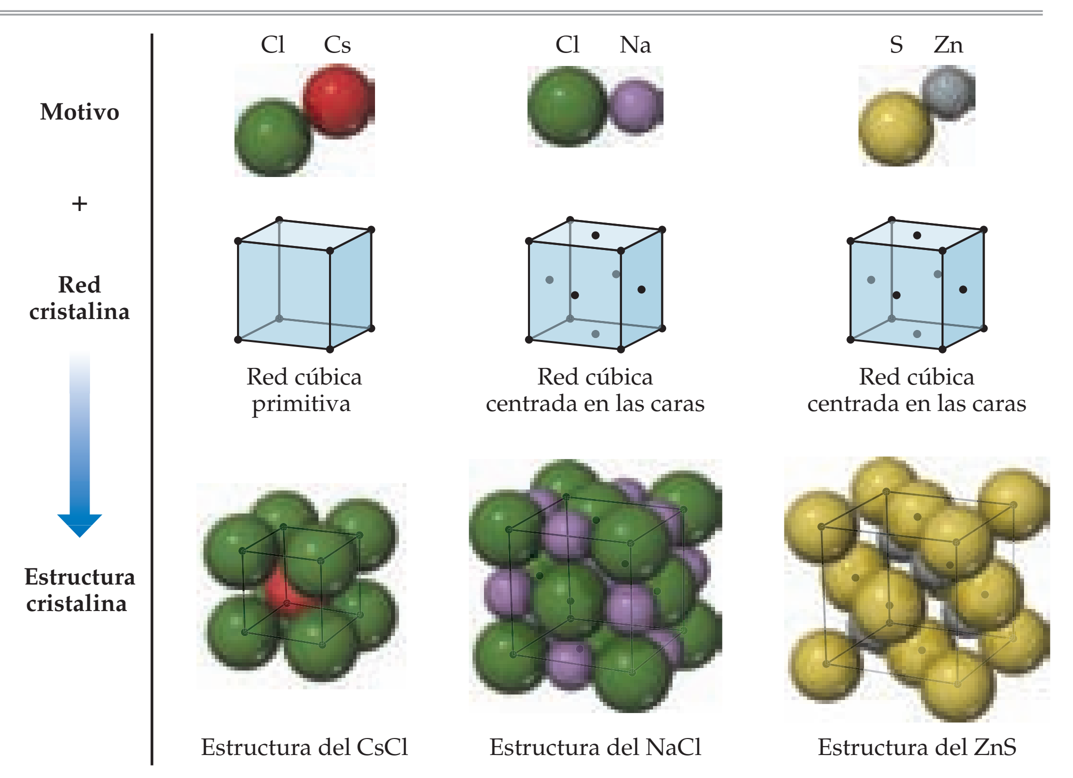
Tres tipos comunes de estructura iónica se muestran en la ▼ **FIGURA 12.26**. La estructura del cloruro de cesio (CsCl) se basa en una red cúbica primitiva. Los aniones se sientan en los puntos de red en las esquinas de la celda unitaria, y un catión se sienta en el centro de cada celda. (Recuerde, no hay ningún punto de red dentro de una celda unitaria primitiva). Con esta disposición, tanto los cationes como los aniones están rodeados por un cubo de ocho iones del tipo opuesto.

La estructura del cloruro de sodio (NaCl) y de la blenda (ZnS) están basadas en una red cúbica centrada en las caras. En ambas estructuras los aniones se sientan en los puntos de red que se encuentran en las esquinas y las caras de la celda unitaria, pero el motivo de dos átomos es ligeramente diferente para las dos estructuras. En el NaCl los iones Na^+ están desplazados de los iones Cl^- a lo largo de la arista de la celda unitaria, mientras que en el ZnS los

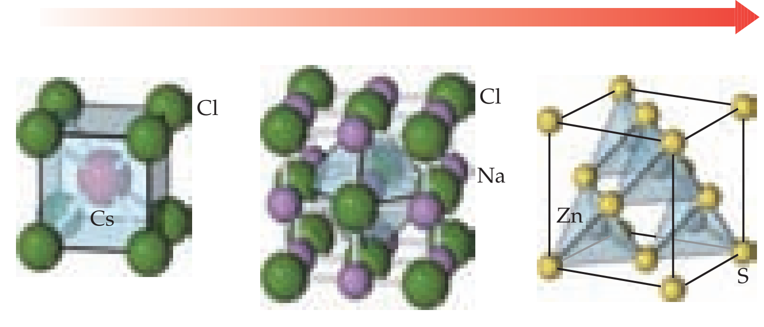


IMAGINE

¿Los aniones se tocan entre sí en cualquiera de estas tres estructuras? Si no es así, ¿cuáles iones se tocan entre sí?



▲ **FIGURA 12.26 Estructuras de CsCl, NaCl y ZnS.** Cada tipo de estructura se puede generar por la combinación de un motivo de dos átomos y de la red apropiada.



	CsCl	NaCl	ZnS
Radio del catión, r_+ (Å)	1.81	1.16	0.88
Radio del anión, r_- (Å)	1.67	1.67	1.70
r_+/r_-	1.08	0.69	0.52
Número de coordinación del catión	8	6	4
Número de coordinación del anión	8	6	4

◀ **FIGURA 12.27 Ambientes de coordinación en CsCl, NaCl y ZnS.** El tamaño de los iones se ha reducido para mostrar claramente los ambientes de coordinación.

iones Zn^{2+} están desplazados de los iones S^{2-} a lo largo de la diagonal del cuerpo de la celda unitaria. Esta diferencia da lugar a números de coordinación diferentes. En el cloruro de sodio, cada catión y cada anión están rodeados por seis iones del tipo opuesto, lo que conduce a un entorno de coordinación octaédrico. En la blenda, cada catión y cada anión están rodeados por cuatro iones del tipo opuesto, lo que conduce a una geometría de coordinación tetraédrica. Los ambientes de coordinación del catión se observan en la ▲ **FIGURA 12.27**.

Para un determinado compuesto iónico, se podría preguntar qué tipo de estructura es más favorable. Hay una serie de factores que entran en juego, pero dos de los más importantes son el tamaño relativo de los iones y la estequiometría. Considere primero el tamaño del ion. Observe en la figura 12.27 que el número de coordinación cambia de 8 a 6 a 4 pasando del CsCl al NaCl al ZnS. Esta tendencia es inducida en parte por el hecho de que para estos tres compuestos el radio iónico del catión se hace más pequeño, mientras que el radio iónico del anión cambia muy poco. Cuando el catión y el anión son similares en tamaño, se favorece un número de coordinación grande y la estructura del CsCl se observa a menudo. A medida que el tamaño relativo del catión se hace más pequeño, ya no es posible mantener los contactos catión-anión y de forma simultánea cuidar que los aniones se toquen entre sí. Cuando esto ocurre, el número de coordinación se reduce de 8 a 6, y la estructura del cloruro de sodio es más favorable. Conforme el tamaño del catión disminuye aún más, el número de coordinación debe reducirse de nuevo, esta vez de 6 a 4, y la estructura de la blenda se ve favorecida. *Recuerde que, en los cristales iónicos, los iones de carga opuesta se tocan entre sí, pero los iones de la misma carga no se deben tocar*.

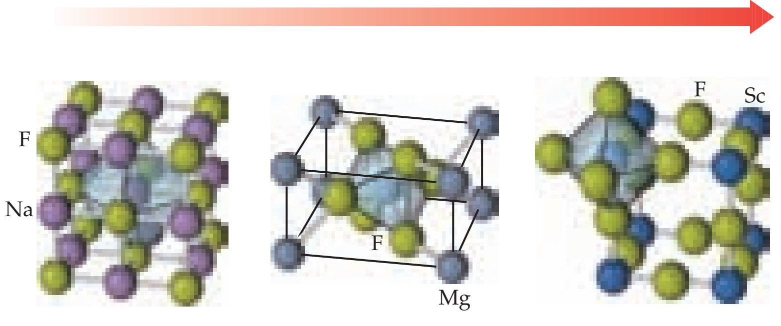
El número relativo de cationes y aniones también ayuda a determinar el tipo de estructura más estable. Todas las estructuras en la figura 12.27 tienen números iguales de cationes y aniones. Estos tipos de estructura se observan solo en el caso de los compuestos iónicos en los que el número de cationes y aniones son iguales. Cuando no es el caso, deben resultar otras estructuras cristalinas. Como ejemplo, considere NaF, MgF_2 y SCF_3 (▶ **FIGURA 12.28**). El fluoruro de sodio tiene la estructura del cloruro de sodio con un número de coordinación de 6, tanto para el catión como para el anión. El fluoruro de magnesio tiene una estructura cristalina tetragonal llamada *estructura de rutilo*. El número de coordinación del catión también es 6, pero el número de coordinación del fluoruro ahora es de solo 3. En la estructura del fluoruro de escandio, el número de coordinación del catión es también 6, pero el número de coordinación del fluoruro se ha reducido a 2. Conforme el cociente catión/anión disminuye, hay pocos cationes para rodear a cada anión, y así el número de coordinación del anión debe disminuir. Podemos afirmar esto cuantitativamente con la relación

$$\frac{\text{Número de cationes por unidad fórmula}}{\text{Número de aniones por unidad fórmula}} = \frac{\text{número de coordinación del anión}}{\text{número de coordinación del catión}} \qquad [12.1]$$



IMAGINE

¿Cuántos cationes hay por celda unitaria para cada una de estas estructuras? ¿Cuántos aniones por celda unitaria?



	NaF	MgF_2	ScF_3
Número de coordinación del catión	6	6	6
Geometría de coordinación del catión	Octaédrica	Octaédrica	Octaédrica
Número de coordinación del anión	6	3	2
Geometría de coordinación del anión	Octaédrica	Trigonal plana	Lineal



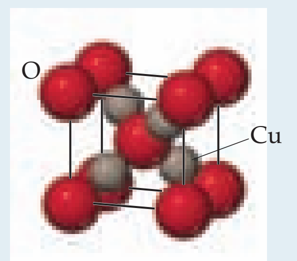
▶ **FIGURA 12.28 Los números de coordinación dependen de la estequiometría.** El tamaño de los iones se redujo para mostrar claramente los ambientes de coordinación.

PIÉNSELO UN POCO

En la estructura cristalina del óxido de potasio, los iones óxido son coordinados por ocho iones potasio. ¿Cuál es el número de coordinación del potasio?

EJERCICIO RESUELTO 12.2 Cálculo de la fórmula empírica y de la densidad de un sólido iónico

La celda unitaria de un compuesto binario de cobre y oxígeno se muestra aquí. Dada esta imagen y considerando los radios iónicos $r_{Cu^+} = 0.74$ Å y $r_{O^{2-}} = 1.26$ Å, ***a***) determine la fórmula empírica de este compuesto, ***b***) determine los números de coordinación de cobre y oxígeno, ***c***) calcule la longitud de la arista de la celda unitaria cúbica y ***d***) calcule la densidad del compuesto.



SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Hay cuatro partes en este problema.

a) Para determinar la fórmula empírica es necesario determinar la cantidad de cada tipo de ion que hay por celda unitaria.

b) Si es posible determinar visualmente el número de coordinación de uno de los iones, se utiliza la ecuación 12.1 para determinar el número de coordinación del otro ion.

c) Para estimar la longitud de la arista de la celda unitaria, primero debemos determinar la dirección a lo largo de la cual los iones hacen contacto. Después se pueden utilizar los radios iónicos y la trigonometría para calcular el tamaño de la celda unitaria.

d) Puesto que la densidad es una propiedad intensiva, la densidad de la celda unitaria es la misma que la de un cristal. Para calcular la densidad debemos dividir la masa de los átomos por celda unitaria entre el volumen de la celda unitaria.

Solución

a) Hay cuatro iones cobre y un ion oxígeno situado completamente dentro de la celda unitaria. Además, hay ocho iones oxígeno en las esquinas de la celda unitaria. Por lo tanto, el número de iones oxígeno por celda unitaria es $1 + 8(1/8) = 2$. Puesto que hay cuatro iones cobre y dos de oxígeno por celda unitaria, la fórmula empírica es Cu_2O. Esto es óxido de cobre(I).

b) Es más fácil ver los ambientes de coordinación de átomos que están dentro de la celda unitaria, ya que no es necesario visualizar los átomos en celdas unitarias vecinas. En este ejemplo se observa que el ion oxígeno en el centro de la celda unitaria está tetraédricamente coordinado por cuatro iones cobre. Los iones cobre parecen tener dos oxígenos vecinos, pero es posible verificar esta conclusión mediante la ecuación 12.1:

$$\text{Número de coordinación del catión} = \text{número de coordinación del anión}\left(\frac{\text{núm. de aniones por unidad fórmula}}{\text{núm. de cationes por unidad fórmula}}\right)$$

$$\text{Número de coordinación del cobre} = 4\left(\frac{1}{2}\right) = 2$$

Este resultado coincide con las expectativas de la inspección de la imagen.

c) En esta estructura los iones se tocan a lo largo de la diagonal del cuerpo de la celda unitaria. Esto se muestra más claramente en la siguiente figura, donde los átomos en la mitad delantera de la celda unitaria se eliminaron para mayor claridad:

$$y = \sqrt{a^2 + x^2}$$
$$y = \sqrt{a^2 + (\sqrt{2}a)^2} = \sqrt{3}a$$

$$x = \sqrt{a^2 + a^2} = \sqrt{2}a$$

Si se comienza en la esquina inferior derecha de la celda unitaria, la distancia desde el centro del ion oxígeno en la esquina de la celda unitaria al centro del oxígeno en el centro del cuerpo de la celda unitaria es $r(O^{2-}) + 2r(Cu^+) + r(O^{2-}) = 2r(O^{2-}) + 2r(Cu^+)$. Dos veces esta distancia es igual a la diagonal del cuerpo, y.

$$y = 2[2r(Cu^+) + 2r(O^{2-})] = 4[r(Cu^+) + r(O^{2-})] = 4[0.74\ \text{Å} + 1.26\ \text{Å}] = 8.00\ \text{Å}$$

Usando la trigonometría y el teorema de Pitágoras es posible demostrar que el cuerpo diagonal de un cubo es $\sqrt{3}$ veces más largo que la arista del cubo, a. Podemos utilizar esta relación para determinar la longitud de la arista de la celda unitaria:

$$a = y/(\sqrt{3}) = (8.00\ \text{Å})/(\sqrt{3}) = 4.62\ \text{Å}$$

d) Ya que ahora se conoce el número de átomos por celda unitaria y el tamaño de la misma, se puede calcular la densidad a partir de las masas atómicas del cobre (65.55 uma) y del oxígeno (16.00 uma) y las conversiones correspondientes:

$$\rho = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{[4(65.55\ \text{uma}) + 2(16.00\ \text{uma})]\left(1\ \text{g}/6.022\times10^{23}\ \text{uma}\right)}{\left[(4.62\ \text{Å})\left(1\ \text{cm}/1\times10^{8}\ \text{Å}\right)\right]^3}$$

$$\rho = 4.95\ \text{g/cm}^3$$

Comprobación El cobre se encuentra a menudo en el estado de oxidación +1, por lo que Cu_2O es una fórmula empírica realista. Las densidades de la mayoría de los sólidos se encuentran entre la densidad del litio (0.5 g/cm^3) y la del iridio (22.6 g/cm^3), por lo que este valor es razonable.

EJERCICIOS DE PRÁCTICA

Calcule la longitud de la arista de la celda unitaria cúbica y la densidad del CsCl (figura 12.26) a partir de los radios iónicos del cesio, 1.81 Å, y del cloruro, 1.67 Å.

Respuesta: $a = 4.02$ Å y $\rho = 4.31\ \text{g/cm}^3$

12.6 SÓLIDOS MOLECULARES

Los **sólidos moleculares** consisten en átomos o moléculas unidos por fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión o enlaces de hidrógeno. Debido a que estas fuerzas intermoleculares son débiles, los sólidos moleculares son suaves y tienen puntos de fusión relativamente bajos (casi siempre por debajo de 200 °C). Muchas sustancias que son gases o líquidos a temperatura ambiente forman sólidos moleculares a baja temperatura. Algunos ejemplos incluyen Ar, H_2O y CO_2.

Las propiedades de los sólidos moleculares dependen en gran parte de la magnitud de las fuerzas entre las moléculas. Considere, por ejemplo, las propiedades de la sacarosa (azúcar de mesa, $C_{12}H_{22}O_{11}$). Cada molécula de sacarosa tiene ocho grupos –OH, lo que permite la formación de muchos enlaces de hidrógeno. Por consiguiente, la sacarosa existe como un sólido cristalino a temperatura ambiente y su punto de fusión, 184 °C, es relativamente alto para un sólido molecular.

IMAGINE

¿En cuál de las sustancias, benceno o tolueno, las fuerzas intermoleculares son más intensas? ¿En cuál sustancia las moléculas se empaquetan más eficientemente?

	Benceno	Tolueno (CH_3)	Fenol (OH)
Punto de fusión (°C)	5	−95	43
Punto de ebullición (°C)	80	111	182

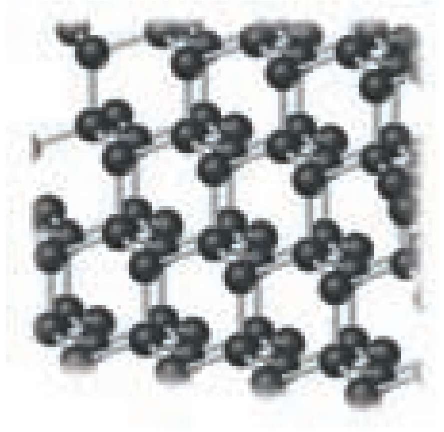
▲ **FIGURA 12.29 Puntos de fusión y de ebullición del benceno, el tolueno y el fenol.**

La forma molecular también es importante, ya que determina la eficiencia con que las moléculas se empaquetan juntas en tres dimensiones. El benceno (C_6H_6), por ejemplo, es una molécula plana muy simétrica. (Sección 8.6) Tiene un punto de fusión más alto que el tolueno, un compuesto en el que uno de los átomos de hidrógeno del benceno se sustituyó por un grupo CH_3 (◀ **FIGURA 12.29**). La simetría más baja de las moléculas de tolueno les impide el empaquetamiento tan eficiente como el de las moléculas del benceno. Como resultado, las fuerzas intermoleculares que dependen del contacto cercano no son tan eficaces y el punto de fusión es menor. En cambio, el punto de ebullición del tolueno es mayor que el del benceno, lo que indica que las fuerzas de atracción intermoleculares son más intensas en el tolueno líquido que en el benceno líquido. Los puntos de fusión y de ebullición del fenol, otro sustituto del benceno, se muestran en la figura 12.29; como se observa, son superiores a los del benceno debido a que el grupo OH del fenol puede formar enlaces de hidrógeno.

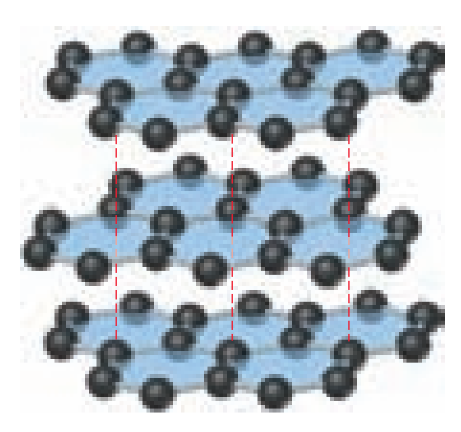
12.7 SÓLIDOS DE RED COVALENTE

Los **sólidos de red covalente** consisten en átomos unidos en grandes redes por enlaces covalentes. Debido a que los enlaces covalentes son más fuertes que las fuerzas intermoleculares, estos sólidos son mucho más duros y tienen puntos de fusión superiores que los de los sólidos moleculares. El diamante y el grafito, dos alótropos del carbono, son dos de los sólidos más conocidos de red covalente. Otros ejemplos son el silicio, el germanio, el cuarzo (SiO_2), el carburo de silicio (SiC) y el nitruro de boro (BN).

En el diamante, cada átomo de carbono está unido tetraédricamente a cuatro átomos de carbono (▼ **FIGURA 12.30**). La estructura del diamante puede deducirse a partir de la estructura de la blenda (figura 12.27) si los átomos de carbono sustituyen tanto a los iones zinc como a los iones sulfuro. Los átomos de carbono tienen hibridación sp^3 y se mantienen unidos por fuertes enlaces covalentes simples carbono-carbono. La fuerza y la direccionalidad de estos enlaces hacen del diamante el material más duro conocido. Por esta razón, los dia-




a) Diamante


b) Grafito

► **FIGURA 12.30 Estructuras de *a*) diamante y *b*) grafito.** El color azul en *b*) se añade para enfatizar la naturaleza plana de las capas de carbono.

mantes de grado industrial se emplean en las hojas de sierra que se utilizan para los trabajos de corte que requieren mayor precisión. La red rígida, interconectada con enlaces, también es responsable del hecho de que el diamante sea uno de los conductores térmicos más conocidos. No es sorprendente, ya que el diamante tiene un alto punto de fusión, 3550 °C.

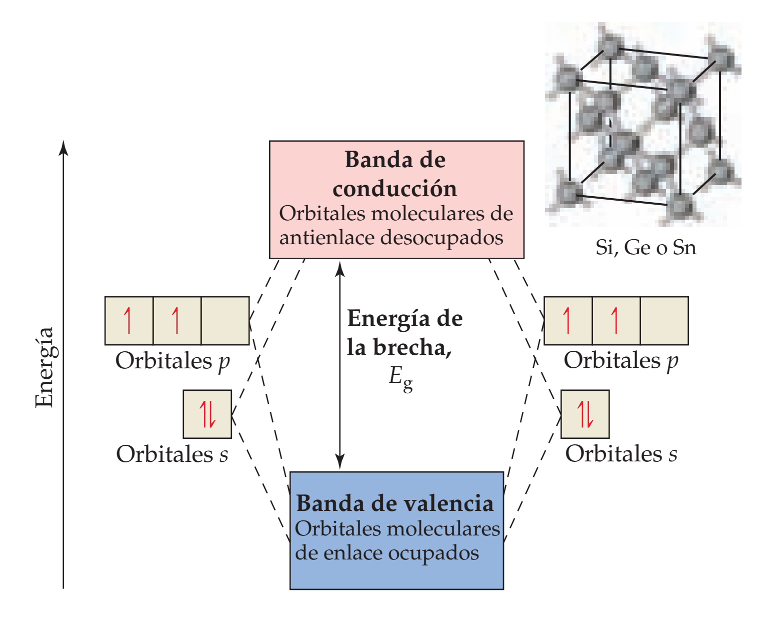
En el grafito [figura 12.30*b*)], los átomos de carbono forman capas de átomos unidos covalentemente gracias a las fuerzas intermoleculares. Las capas de grafito son iguales a la hoja de grafeno que se muestra en la figura 12.8. El grafito tiene una celda unitaria hexagonal que contiene dos capas desplazadas de manera que los átomos de carbono en una capa dada se sientan sobre el centro de los hexágonos de la capa de abajo. Cada átomo de carbono está unido covalentemente con otros tres carbonos en la misma capa para formar anillos hexagonales interconectados. La distancia entre los átomos de carbono adyacentes en el plano, 1.42 Å, está muy cerca de la distancia C—C en el benceno, 1.395 Å. De hecho, el enlace se asemeja al del benceno, con enlaces π deslocalizados extendidos sobre las capas. (Sección 9.6) Los electrones se mueven libremente a través de los orbitales deslocalizados, haciendo que el grafito sea un buen conductor eléctrico a lo largo de las capas. (De hecho, el grafito se usa como electrodo conductor en las baterías). Estas hojas de átomos de carbono, con hibridación sp^2, están separadas por 3.35 Å una de la otra, y las hojas se mantienen unidas solo por fuerzas de dispersión. Por lo tanto, las capas se deslizan fácilmente unas sobre otras cuando se frotan, lo que confiere al grafito una textura grasosa. Esta tendencia aumenta cuando átomos de impurezas quedan atrapados entre las capas, como es el caso típico en las presentaciones comerciales del material.

El grafito se utiliza como lubricante y como el principal componente de los lápices. Las enormes diferencias en las propiedades físicas del grafito y el diamante, siendo ambos carbono puro, surgen de las diferencias en su estructura tridimensional y forma de enlace.

Semiconductores

El silicio y el germanio se encuentran inmediatamente debajo del carbono en la tabla periódica. Como el carbono, cada uno de estos elementos tiene cuatro electrones de valencia, justo la cantidad adecuada para satisfacer la regla del octeto mediante la formación de enlaces covalentes sencillos con cuatro vecinos. Por lo tanto, el silicio y el germanio, así como la forma gris del estaño, cristalizan con la misma red infinita de enlaces covalentes como el diamante.

Cuando los orbitales atómicos *s* y *p* se traslapan, forman orbitales moleculares de enlace y orbitales moleculares de antienlace. Cada par de orbitales *s* se traslapan y se suman para dar un orbital molecular de enlace y uno de antienlace, mientras que al mismo tiempo los orbitales *p* se traslapan y se suman para dar tres orbitales moleculares de enlace y tres de antienlace. La extensa red de enlaces conduce a la formación del mismo tipo de bandas que se presentó en el análisis de la estructura electrónica de los metales en la sección 12.4. A la banda que se forma a partir de los orbitales moleculares de enlace se le conoce como **banda de valencia**, mientras que la banda que se forma a partir de los orbitales de antienlace se denomina **banda de conducción** (▼ **FIGURA 12.31**). En un semiconductor la banda de valencia se llena con electrones y la banda de conducción está vacía. Estas dos bandas están separadas por



◄ **FIGURA 12.31 Estructura electrónica de bandas de semiconductores que tienen la estructura cristalina del diamante.**

una brecha de energía, E_g (el subíndice *g* proviene de la nomenclatura en inglés *band gap*, que significa brecha de bandas).

Los semiconductores pueden dividirse en dos tipos, **semiconductores elementales**, los cuales solo contienen un tipo de átomos, y **semiconductores compuestos**, los cuales están formados por dos o más elementos. Todos los semiconductores elementales provienen del grupo 4A. Conforme se va hacia abajo de la tabla periódica, las distancias de enlace aumentan, lo que disminuye el traslape de los orbitales. Esta disminución en el traslape reduce la diferencia de energía entre los orbitales moleculares de enlace de la banda de valencia y los orbitales moleculares de antienlace de la banda de conducción. Como resultado, la energía de la **brecha entre bandas** disminuye al pasar del diamante (5.5 eV) al silicio (1.11 eV) al germanio (0.67 eV) y al estaño gris (0.08 eV). Al moverse un elemento más hacia abajo al plomo, se colapsa totalmente la energía de la brecha. Como resultado, el plomo tiene la estructura y las propiedades de un metal.

Observe que en el análisis de los semiconductores, el electrón volt, eV, es la unidad de energía preferida: $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}$ J.*

Los semiconductores compuestos mantienen el mismo número *promedio* de electrones de valencia que los semiconductores elementales: cuatro por átomo. Por ejemplo, cuando el galio (grupo 3A) y el arsénico (grupo 5A) se combinan para formar el arseniuro de galio, GaAs, cada átomo de Ga contribuye con tres electrones y cada átomo de As contribuye con cinco, lo que promedia cuatro por átomo, el mismo número que en el silicio o en el germanio. Por lo tanto, el GaAs es un semiconductor, otros ejemplos son el InP, donde el indio aporta tres electrones de valencia y el fósforo contribuye con cinco, y el CdTe, donde el cadmio proporciona dos electrones de valencia y el teluro seis. En ambos casos, el promedio es de nuevo cuatro electrones de valencia por átomo. El GaAs, InP y CdTe cristalizan con una estructura similar a la de la blenda.

Hay una tendencia a que la energía de la brecha entre bandas de un compuesto semiconductor aumente conforme aumenta la diferencia en los números de grupo. Por ejemplo, la energía de la brecha entre bandas en un semiconductor de Ge (compuesto solo por átomos del grupo 4A) es 0.67 eV, pero la energía de la brecha en un semiconductor GaAs (formado por átomos del 3A y átomos del 5A) es de 1.43 eV. Si se aumenta la diferencia en el número del grupo 4, como en el ZnSe (grupos 2B y 6A), la energía de la brecha aumenta a 2.70 eV. Aumentar aún más la separación horizontal de los elementos conduce a una brecha entre bandas de 3.05 eV en el CuBr. Esta progresión es resultado de la transición del enlace covalente puro en semiconductores elementales al enlace covalente polar en semiconductores compuestos. Conforme la diferencia de electronegatividad de los elementos aumenta, el enlace se hace más polar y la de energía de la brecha entre bandas aumenta.

Los ingenieros eléctricos manipulan tanto la superposición de orbitales como la polaridad de enlace para controlar los intervalos de banda de compuestos semiconductores para su uso en una amplia gama de dispositivos eléctricos y ópticos. Las energías de la brecha entre bandas de varios semiconductores elementales y compuestos se presentan en la ▼ **TABLA 12.4**.

TABLA 12.4 • Energías de la brecha entre bandas de semiconductores elementales y compuestos

Material	Tipo de estructura	Energía de la brecha entre bandas, eV†
Si	Diamante	1.11
AlP	Blenda	2.43
Ge	Diamante	0.67
GaAs	Blenda	1.43
ZnSe	Blenda	2.58
CuBr	Blenda	3.05
Sn‡	Diamante	0.08
InSb	Blenda	0.18
CdTe	Blenda	1.50

	13 Al	14 Si	15 P	
30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te

† Las energías de la brecha entre bandas son valores a temperatura ambiente, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}$ J.
‡ Estos datos son para el estaño gris, el alótropo semiconductor del estaño. El otro alótropo, el estaño blanco, es un metal

*En algunos casos es útil emplear el *equivalente molar* de un electrón volt, es decir, la energía cinética que adquiere 1 mol de electrones que pasa a través de una diferencia de potencial de 1 V. Este número se obtiene multiplicando 1 eV por el número de Avogadro, y es igual a 96.48534 kJ/mol.

EJERCICIO RESUELTO 12.3 **Comparación cualitativa de las energías de la brecha entre bandas de los semiconductores**

¿El GaP tendrá una energía de brecha mayor o menor que el ZnS? ¿Tendrá una brecha entre bandas mayor o menor que el GaN?

SOLUCIÓN

Análisis El tamaño de la brecha de entre bandas depende de las posiciones vertical y horizontal de los elementos en la tabla periódica. La brecha entre bandas aumentará cuando se cumpla cualquiera de las siguientes condiciones: **1.** los elementos se ubican más arriba en la tabla periódica, donde el mayor traslape de los orbitales da lugar a un desdoblamiento mayor entre los orbitales de enlace y de antienlace, o **2.** la separación horizontal entre los elementos aumenta, lo que da lugar a un incremento en la diferencia de electronegatividad y la polaridad de enlace.

Estrategia Se debe observar la tabla periódica y comparar las posiciones relativas de los elementos en cada caso.

Solución El galio se encuentra en el cuarto periodo y en el grupo 3A. El fósforo está en el tercer periodo y en el grupo 5A. El zinc y el azufre están en los mismos periodos que el galio y el fósforo, respectivamente. Sin embargo, el zinc, en el grupo 2B, es un elemento que se encuentra a la izquierda del galio, y el azufre en el grupo 6A es un elemento ubicado a la derecha del fósforo. Por lo tanto, se esperaría que la diferencia de electronegatividad fuera mayor en el ZnS, lo que daría como resultado que el ZnS tenga una brecha entre bandas mayor que la del GaP.

Tanto en el GaP como en el GaN, el elemento más electropositivo es el galio. Entonces, solo hay que comparar las posiciones de los elementos más electronegativos, P y N. El nitrógeno se encuentra arriba del fósforo en el grupo 5ª; por lo tanto, si el aumento del traslape de orbitales se toma como base de argumentación, se esperaría que el GaN tuviera una brecha entre bandas mayor que el GaP.

Comprobación Referencias externas muestran que la brecha entre bandas del GaP es 2.26 eV, la del ZnS es 3.6 eV y la del GaN es 3.4 eV.

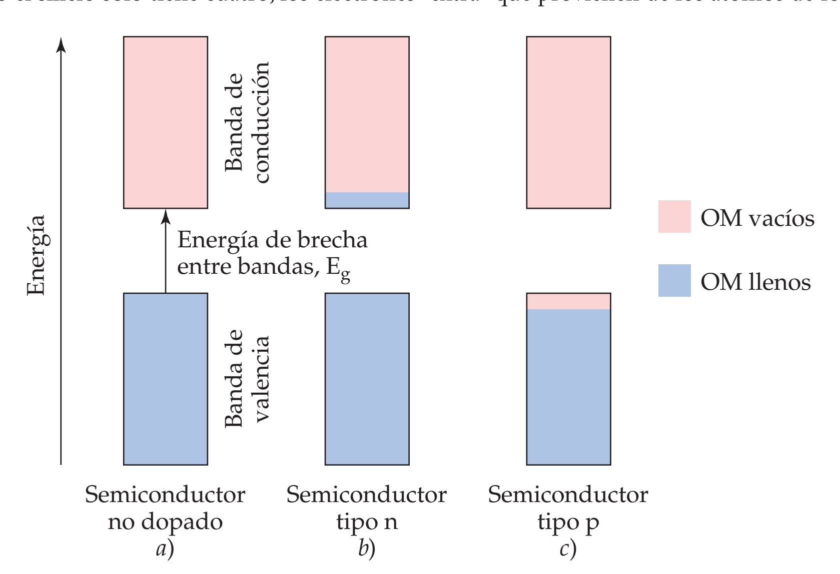
EJERCICIOS DE PRÁCTICA

¿El ZnSe tendrá una brecha entre bandas mayor o menor que el ZnS?

Respuesta: Como el zinc es el elemento común en ambos compuestos y el selenio se encuentra debajo del azufre en la tabla periódica, la brecha entre bandas del ZnSe será menor que la del ZnS.

Dopado de semiconductores

La conductividad eléctrica de un semiconductor se ve influida por la presencia de un pequeño número de átomos de impureza. Al proceso de añadir cantidades controladas de átomos de impureza a un material, se le conoce como **dopado**. Considere lo que sucede cuando unos cuantos átomos de fósforo (conocidos como dopantes) reemplazan a los átomos de silicio en un cristal de silicio. En el Si puro todos los orbitales moleculares de la banda de valencia están llenos y todos los orbitales moleculares de la banda de conducción están vacíos, como se muestra en la ▼ **FIGURA 12.32***a*). Debido a que el fósforo tiene cinco electrones de valencia, pero el silicio solo tiene cuatro, los electrones "extra" que provienen de los átomos de fósforo



◄ **FIGURA 12.32** **La adición de pequeñas cantidades de impurezas controladas (dopado) a un semiconductor modifica las propiedades electrónicas del material.**

dopantes se ven obligados a ocupar la banda de conducción [figura 12.32*b*)]. El material de dopado se llama semiconductor de *tipo n*; la letra *n* significa que el número de electrones cargados *n*egativamente en la banda de conducción se ha incrementado. Estos electrones adicionales se pueden mover muy fácilmente en la banda de conducción. Por lo tanto, solo unas cuantas partes por millón (ppm) de fósforo en el silicio pueden aumentar la conductividad intrínseca del silicio ¡por un factor de un millón!

El cambio drástico en la conductividad en respuesta a la adición de una cantidad pequeña de un dopante significa que se debe tener cuidado extremo en controlar las impurezas en los semiconductores. También ofrece una oportunidad para controlar la conductividad eléctrica a través del control preciso del tipo y la concentración de dopantes.

También es posible dopar a los semiconductores con átomos que tienen un menor número de electrones de valencia que el material huésped. Considere lo que sucede cuando se reemplazan algunos átomos de aluminio por átomos de silicio en un cristal de silicio. El aluminio solo tiene tres electrones de valencia; el silicio tiene cuatro. Por lo tanto, hay vacantes de electrones, conocidos como **huecos**, en la banda de valencia cuando el silicio se dopa con aluminio [figura 12.32*c*)]. Como el electrón cargado negativamente no está allí, se puede considerar que el hueco tiene una carga positiva. Cualquier electrón adyacente que salta en el hueco deja tras de sí un nuevo hueco. Así, el agujero positivo se mueve en la red como una partícula.* Un material como este se llama semiconductor de *tipo p*; la designación *p* significa que el número de huecos *p*ositivos en el material ha aumentado.

Al igual que con la conductividad de tipo n, niveles de dopante tipo p de solo partes por millón puede conducir a un aumento en la conductividad de millones de veces, pero en este caso, los huecos en la banda de valencia están haciendo la conducción [figura 12.32*c*)].

La unión de un semiconductor de tipo n con un semiconductor de tipo p forma la base de diodos, transistores, celdas solares y otros dispositivos.

EJERCICIO RESUELTO 12.4 Identificación de los tipos de semiconductores

¿Cuál de los siguientes elementos, si se dopa en silicio, produciría un semiconductor de tipo n: Ga, As o C?

SOLUCIÓN

Análisis Un semiconductor de tipo n significa que los átomos dopantes deben tener más electrones de valencia que el material huésped. En este caso el silicio es el material huésped.

Estrategia Se debe consultar la tabla periódica y determinar el número de electrones de valencia asociados con el Si, Ga, As y C. Los elementos con más electrones de valencia que el silicio son los que producirán un material de tipo n después del dopado.

Solución El Si se encuentra en la columna 4A, por lo que tiene cuatro electrones de valencia; el Ga está en la columna 3A, así que tiene tres electrones de valencia; el As se ubica en la columna 5A y tiene cinco electrones de valencia; el C está en la columna 4A y tiene cuatro electrones de valencia. Por lo tanto, el As, si dopa al silicio, produciría un semiconductor de tipo n.

EJERCICIOS DE PRÁCTICA

Sugiera un elemento que podría utilizarse en el dopado del silicio para producir un material de tipo p.

Respuesta: Como el Si está en el grupo 4A, debemos elegir un elemento del grupo 3A. El boro y el aluminio son buenas opciones; ambos se encuentran en el grupo 3A. En la industria de los semiconductores, el boro y el aluminio se utilizan con frecuencia como dopantes del silicio.

12.8 SÓLIDOS POLIMÉRICOS

En la naturaleza encontramos muchas sustancias de masa molecular muy alta, que tienen millones de uma y que constituyen gran parte de la estructura de los organismos y tejidos vivos. Algunos ejemplos son el almidón y la celulosa, que abundan en las plantas, así como las proteínas, que se encuentran en las plantas y los animales. En 1827 Jons Jakob Berzelius acuñó la palabra **polímero** (del griego *polys*, "muchas", y *meros*, "partes") para referirse a las sustancias moleculares de elevada masa molecular, formadas por la *polimerización* (unión) de **monómeros**, moléculas de baja masa molecular.

*Este movimiento es análogo a mirar a la gente cambiando de asiento en un aula; se puede observar el movimiento de las personas (electrones) alrededor de los asientos (átomos), o bien, cómo "se mueven" los asientos vacíos (huecos).

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Iluminación de estado sólido

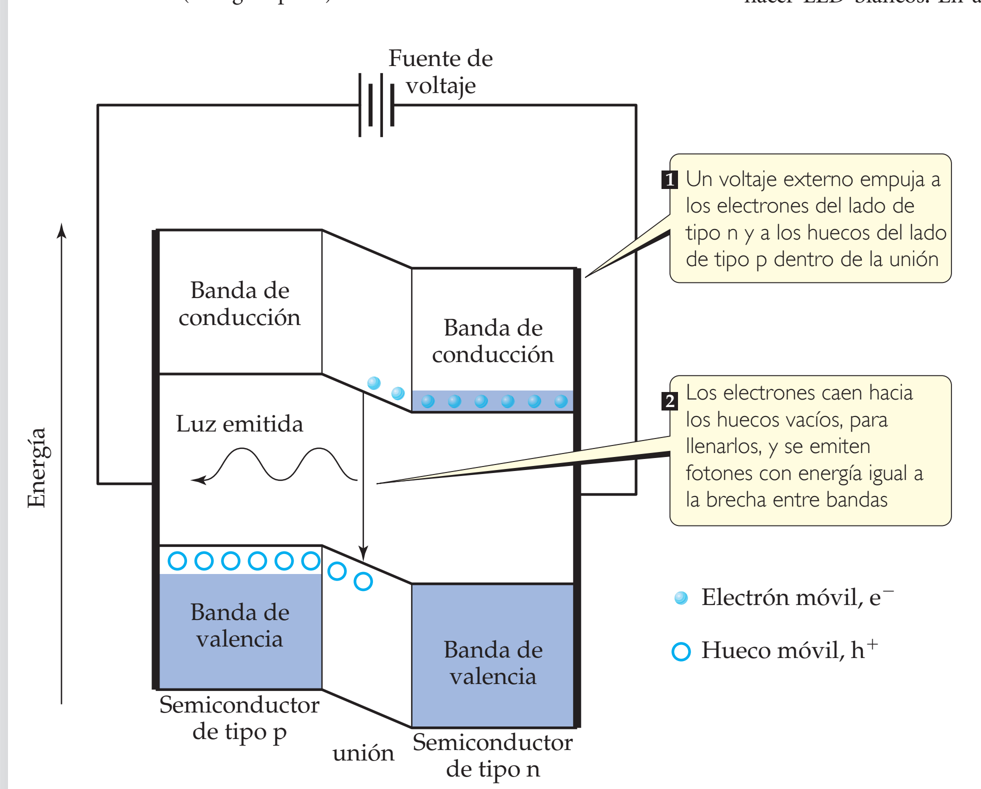
La iluminación artificial es tan generalizada que la damos por hecho. Como se describe en el capítulo 1, se realizaría un importante ahorro de energía si las luces incandescentes pudieran sustituirse por diodos emisores de luz (LED) (Sección 1.4, "La química en acción"). Debido a que los LED están hechos de semiconductores, este es un momento oportuno para revisar más acerca de su funcionamiento.

El corazón de un LED es un diodo p-n, que se forma al poner un semiconductor de tipo n en contacto con un semiconductor de tipo p. En la unión donde se encuentran, hay muy pocos electrones o huecos para transportar cargas, así que la conductividad disminuye. Cuando se aplica un voltaje apropiado, se transportan electrones de la banda de conducción del lado n dopado a la unión, donde se encuentran los huecos que se han empujado desde la banda de valencia del lado p dopado por la misma diferencia de potencial. Los electrones en la banda de conducción caen hacia los huecos vacíos en la banda de valencia, para ocuparlos, y su energía se convierte en luz cuyos fotones tienen una energía igual a la energía de la brecha entre bandas (▼ **FIGURA 12.33**). De esta manera, la energía eléctrica se convierte en luz (energía óptica).

Debido a que la longitud de onda de la luz emitida depende de la brecha entre bandas del semiconductor, el color de la luz producida por el LED puede controlarse mediante la elección adecuada del semiconductor. La mayoría de los LED rojos están hechos de una mezcla de GaP y GaAs. La brecha entre bandas del GaP es de 2.26 eV (3.62×10^{-19} J), lo que corresponde a un fotón verde con una longitud de onda de 549 nm, mientras que el GaAs tiene una brecha entre bandas de 1.43 eV (2.29×10^{-19} J), lo cual corresponde a un fotón infrarrojo con una longitud de onda de 867 nm. (Secciones 6.1 y 6.2) Al formar disoluciones sólidas de estos dos compuestos con estequiometrías de $GaP_{1-x}As_x$, la brecha entre bandas puede ajustarse a cualquier valor intermedio. Entonces, el $GaP_{1-x}As_x$ es la disolución sólida de elección para los LED rojos, anaranjados y amarillos. Los LED verdes se hacen a partir de mezclas de GaP y AlP ($E_g = 2.43$ eV, $\lambda = 510$ nm).

Los LED rojos han estado en el mercado durante décadas, pero para hacer una luz blanca eficiente era necesario el LED azul. El primer prototipo luminoso de LED azul se mostró en Japón en 1993. En 2006, solo 13 años después, se vendieron más de 4 mil millones de dólares de LED azules en todo el mundo. Los LED azules se basan en combinaciones de GaN ($E_g = 3.4$ eV, $\lambda = 365$ nm) e InN ($E_g = 2.4, \lambda = 517$nm). Con la disponibilidad de los LED azules existen diversas estrategias para hacer LED blancos. En algunos casos, la luz es una combinación de LED azules, verdes y rojos. Pero es más común que un LED azul se recubra con un material fosforescente que convierta parte de la luz azul en amarilla. En cualquiera de los dos casos, los colores combinados parecen blanco al ojo humano. Algunos ejemplos de LED de colores diferentes se muestran en la ▼ **FIGURA 12.34**.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 12.71, 12.72, 12.73, 12.74



▲ **FIGURA 12.33 Diodos de emisión de luz (LED).** El corazón del diodo de emisión de luz es la unión tipo p-n de semiconductores, donde la aplicación de un voltaje hace que se encuentren los electrones y los huecos (en la unión) para combinarse y emitir luz.



▲ **FIGURA 12.34 Diferentes colores de diodos emisores de luz (LED).**

Históricamente los polímeros naturales, como la lana, el cuero, la seda y el caucho natural, fueron procesados en materiales utilizables. Durante los últimos 70 años, los químicos han aprendido a formar polímeros sintéticos mediante la polimerización de monómeros a través de reacciones químicas controladas. Muchos de estos polímeros sintéticos tienen una columna vertebral de enlaces carbono-carbono, porque los átomos de carbono tienen una capacidad excepcional para formar fuertes enlaces estables entre sí.

Los **plásticos** son materiales que se pueden formar de varias maneras, por lo regular mediante la aplicación de calor y presión. Los materiales **termoplásticos** pueden remodelarse. Por ejemplo, los contenedores plásticos de leche se fabrican con el polímero *polietileno*. Estos envases pueden fundirse para reciclar el polímero y darle otros usos. En cambio, un **plástico termoestable** se forma a través de procesos químicos irreversibles y, por lo tanto, no se puede remodelar fácilmente. Un **elastómero** es un material que muestra un comportamiento de goma o elástico. Cuando se somete a estiramiento o flexión, un elastómero recupera su forma original después de que se retira la fuerza de distorsión, siempre que no se haya deformado más allá de cierto límite elástico. El caucho es el ejemplo más familiar de un elastómero.

Algunos polímeros, como el nailon y el poliéster, son plásticos termoestables, de los que se pueden hacer fibras que, como el cabello, son muy largas en comparación con su área de sección transversal. Estas fibras son adecuadas para tejer telas y cuerdas, útiles en la fabricación de ropa, neumáticos y otros objetos de uso cotidiano.

Fabricación de polímeros

El ejemplo más sencillo de una reacción de polimerización es la formación de polietileno a partir de moléculas de etileno (▼ **FIGURA 12.35**). En esta reacción, el doble enlace de cada molécula de etileno "se abre" y dos de los electrones originales en este enlace se utilizan para formar un nuevo enlace sencillo C—C con otras dos moléculas de etileno. Este tipo de polimerización, en el cual los monómeros se acoplan a través de sus enlaces múltiples, se llama **polimerización de adición**.

La ecuación para la reacción de polimerización se escribe de la siguiente manera:

$$n\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{cc} H & H \\ | & | \\ -C & -C- \\ | & | \\ H & H \end{array}\right]_n$$

Aquí *n* representa un número grande, que va desde cientos a muchos miles de moléculas de monómero (en este caso de etileno) que reaccionan para formar una molécula de polímero. Dentro del polímero, una unidad de repetición (la unidad que se muestra entre paréntesis en la ecuación anterior) aparece una y otra vez a lo largo de toda la cadena. Los extremos de la cadena están limitados por enlaces carbono-hidrógeno o por algún otro enlace, de manera que los carbonos finales tienen cuatro enlaces.

El polietileno es un material importante, su producción anual supera los 170 mil millones de libras cada año. Aunque su composición es sencilla, el polímero no es fácil de hacer. Las condiciones de fabricación correctas se identificaron solo después de muchos años de investigación. Hoy se conocen muchas formas de polietileno, las cuales varían ampliamente en sus propiedades físicas.

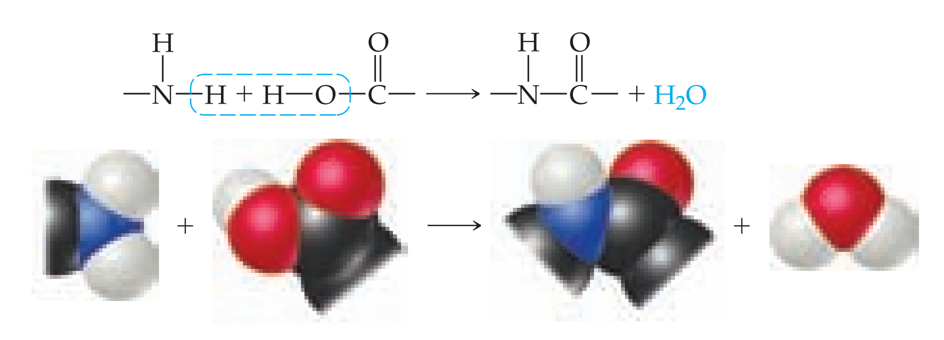
Los polímeros de otras composiciones químicas exhiben una gran variedad de propiedades físicas y químicas. La ► **TABLA 12.5** lista algunos otros polímeros comunes obtenidos por polimerización de adición.

▲ **FIGURA 12.35 La polimerización de monómeros de etileno para hacer el polímero de polietileno.**

TABLA 12.5 • Polímeros de importancia comercial

Polímero	Estructura	Usos
Polímeros por adición		
Polietileno	$\text{-(}CH_2-CH_2\text{)}_n\text{-}$	Películas, empaques, botellas
Polipropileno	$[CH_2-CH(CH_3)]_n$	Utensilios de cocina, fibras, aparatos domésticos
Poliestireno	$[CH_2-CH(C_6H_5)]_n$	Empaques, recipientes desechables para alimentos, aislamiento
Cloruro de polivinilo (PVC)	$[CH_2-CH(Cl)]_n$	Accesorios de tuberías, película transparente para empacar carnes
Polímeros por condensación		
Poliuretano	$[C(=O)-NH-R-NH-C(=O)-O-R'-O]_n$ R, R′ = $-CH_2-CH_2-$ (por ejemplo)	"Espuma" para el relleno de muebles, aislamiento por aspersión, partes de automóviles, calzado, impermeabilizantes
Polietilentereftalato (un poliéster)	$[O-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)]_n$	Cuerdas para llantas, cinta magnética, ropa, botellas para bebidas
Nailon 6,6	$[NH\text{-(}CH_2\text{)}_6\text{-}NH-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)]_n$	Enseres domésticos, ropa, alfombras, sedal de pescar, cerdas para cepillos dentales
Policarbonato	$[O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O)]_n$	Gafas irrompibles, CD, DVD, ventanas a prueba de balas, invernaderos

Una segunda reacción general que se utiliza para sintetizar polímeros comercialmente importantes es la **polimerización por condensación**. En una reacción de condensación se unen dos moléculas para formar una más grande por eliminación de una molécula pequeña, como el H_2O. Por ejemplo, una amina (un compuesto que contiene $-NH_2$) reacciona con un ácido carboxílico (un compuesto que contiene $-COOH$) para formar un enlace entre N y C, además de una molécula de H_2O (▼ **FIGURA 12.37**).



▲ **FIGURA 12.37** **Polimerización por condensación.**

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Reciclaje de plásticos

Si observa el fondo de un recipiente de plástico, es probable que vea un símbolo de reciclaje con un número, como se aprecia en la ► **FIGURA 12.36**. El número que está dentro del símbolo de reciclaje y la abreviatura que está abajo indican el tipo de polímero con el que se fabricó el recipiente, como se resume en la ▼ **TABLA 12.6**. (Las estructuras químicas de estos polímeros se presentan en la tabla 12.5). Estos símbolos permiten separar los recipientes de acuerdo con su composición. En general, cuanto más bajo sea el número, con mayor facilidad se podrá reciclar el material.

TABLA 12.6 • Categorías utilizadas para reciclar materiales poliméricos en Estados Unidos

Número	Abreviatura	Polímero
1	PET o PETE	Polietilentereftalato
2	HDPE	Polietileno de alta densidad
3	V o PVC	Cloruro de polivinilo (PVC)
4	LDPE	Polietileno de baja densidad
5	PP	Polipropileno
6	PS	Poliestireno



▲ **FIGURA 12.36 Símbolos de reciclaje.** La mayoría de los recipientes de plástico fabricados en la actualidad tienen un símbolo de reciclaje impreso, el cual indica el tipo de polímero utilizado para elaborar el recipiente y la facilidad con que se recicla dicho polímero.

$$n\ \mathrm{H{-}\overset{H}{N}{-}(CH_2)_6{-}\overset{H}{N}{-}H} + n\ \mathrm{HO\overset{O}{C}{-}(CH_2)_4{-}\overset{O}{C}OH} \longrightarrow \left[\mathrm{{-}\overset{H}{N}(CH_2)_6\overset{H}{N}{-}\overset{O}{C}(CH_2)_4\overset{O}{C}{-}}\right]_n + 2n\ H_2O$$

Diamina — Ácido adípico — Nailon 6,6

► **FIGURA 12.38 Formación del copolímero nailon 6,6.**

Los polímeros formados a partir de dos monómeros distintos se conocen como **copolímeros**. Para la formación de muchas moléculas de nailon, una *diamina*, compuesto con un grupo —NH_2 en cada extremo, se hace reaccionar con un *diácido*, compuesto con un grupo —COOH en cada extremo. Por ejemplo, el nailon 6,6 se forma cuando una diamina que tiene seis átomos de carbono y un grupo amino en cada extremo se hace reaccionar con ácido adípico, el cual también tiene seis átomos de carbono (▲ **FIGURA 12.38**). Una reacción de condensación ocurre en cada extremo de la diamina y del ácido. Los componentes del H_2O se separan y los enlaces se forman entre las moléculas.

La tabla 12.5 incluye al nailon 6,6 y a algunos otros polímeros comunes que se obtienen mediante polimerización por condensación. Observe que estos polímeros tienen esqueletos que contienen átomos de N o de O, así como átomos de C.



PIÉNSELO UN POCO

¿Esta molécula es un material de inicio mejor para un polímero de adición o para un polímero de condensación?

$$\mathrm{H_2N{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}H}$$

Estructuras y propiedades físicas de polímeros

Las fórmulas estructurales sencillas dadas para el polietileno y otros polímeros son engañosas. Debido a que cuatro enlaces rodean a cada átomo de carbono en el polietileno, los átomos presentan un arreglo tetraédrico, por lo que la cadena no es tan recta como la hemos representado. Además, los átomos están relativamente libres para girar en torno a los enlaces sencillos.

Por lo tanto, en lugar de ser rectas y rígidas, las cadenas son muy flexibles y se doblan con facilidad (▶ **FIGURA 12.39**). La flexibilidad de las cadenas moleculares ocasiona que todo el material polimérico sea muy flexible.

Tanto los polímeros sintéticos como los naturales generalmente consisten en un conjunto de *macromoléculas* (moléculas grandes) de masas moleculares diferentes. De acuerdo con las condiciones de formación, las masas moleculares pueden abarcar un amplio intervalo o estar muy cercanas a un valor promedio. En parte debido a esta distribución de las masas moleculares, los polímeros son materiales amorfos (no cristalinos). En lugar de presentar una fase cristalina bien definida con un punto de fusión preciso, los polímeros se ablandan en un intervalo de temperaturas. Sin embargo, pueden tener un orden de corto alcance en algunas partes del sólido, con cadenas alineadas en arreglos regulares, como se muestra en la ▶ **FIGURA 12.40**. El alcance de este ordenamiento se representa mediante el grado de **cristalinidad** del polímero. El estiramiento mecánico o la tensión para alinear las cadenas cuando un polímero fundido se estira a través de huecos pequeños, con frecuencia amplifica la cristalinidad del polímero. Las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de polímeros las mantienen unidas en las regiones cristalinas ordenadas, lo que hace al polímero más denso, más duro, menos soluble y más resistente al calor. La ▼ **TABLA 12.7** indica cómo cambian las propiedades del polietileno conforme aumenta el grado de cristalinidad.

La estructura lineal del polietileno es propicia para las interacciones intermoleculares que dan lugar a la cristalinidad. Sin embargo, el grado de cristalinidad del polietileno depende en gran medida de la masa molecular promedio. La polimerización da como resultado una mezcla de macromoléculas con valores distintos de n y, por lo tanto, con masas moleculares variables. El llamado polietileno de baja densidad (LDPE), utilizado para la elaboración de películas y láminas, tiene una masa molecular promedio del orden de 10^4 uma y presenta una ramificación importante en la cadena. Es decir, hay cadenas laterales que salen de la cadena principal del polímero. Estas ramificaciones inhiben la formación de regiones cristalinas, y así reducen la densidad del material. El polietileno de alta densidad (HDPE), que se utiliza para fabricar botellas, bidones y tuberías, tiene una masa molecular promedio del orden de 10^6 uma. Esta forma tiene menos ramificaciones y, por lo tanto, un mayor grado de cristalinidad.



▲ **FIGURA 12.39 Un segmento de una cadena de polietileno.** Este segmento consta de 28 átomos de carbono. En el caso de los polietilenos comerciales, las longitudes de la cadena varían de 10^3 a 10^5 unidades de CH_2.

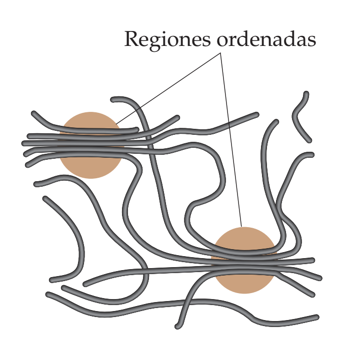


PIÉNSELO UN POCO

Tanto el punto de fusión como el grado de cristalinidad disminuyen en los copolímeros fabricados con monómeros de etileno y acetato de vinilo conforme aumenta el porcentaje de este último. Sugiera una explicación.

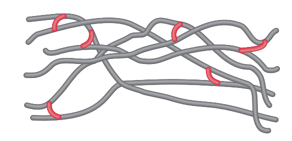
$$\underset{\text{Etileno}}{H_2C{=}CH_2} \qquad \underset{\text{Acetato de vinilo}}{CH_2{=}CH{-}OC(=O)CH_3}$$

Etileno — Acetato de vinilo



▲ **FIGURA 12.40 Interacciones entre cadenas de polímeros.** En las regiones marcadas con un círculo, las fuerzas que operan entre los segmentos de las cadenas poliméricas adyacentes dan lugar a un ordenamiento análogo al de los cristales, aunque menos regular.

Los polímeros pueden hacerse más rígidos si se introducen enlaces químicos entre las cadenas. La formación de enlaces entre las cadenas se conoce como **entrecruzamiento** (▶ **FIGURA 12.41**). A mayor grado de entrecruzamiento, más rígido es el polímero. Mientras que los materiales termoplásticos consisten en cadenas de polímeros independientes, los termoestables se entrecruzan cuando se calientan; el entrecruzamiento les permite mantener sus formas.



▲ **FIGURA 12.41 Entrecruzamiento de cadenas de polímeros.** Los grupos de entrecruzamiento (rojo) restringen los movimientos relativos de las cadenas de polímeros, lo que hace que el material sea más duro y menos flexible que cuando el entrecruzamiento no está presente.

TABLA 12.7 • Propiedades del polietileno como una función de la cristalinidad

	Cristalinidad				
	55%	62%	70%	77%	85%
Punto de fusión (°C)	109	116	125	130	133
Densidad (g/cm^3)	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96
Rigidez*	25	47	75	120	165
Límite elástico*	1700	2500	3300	4200	5100

*Estos resultados muestran que la fuerza mecánica del polímero aumenta cuando aumenta la cristalinidad. Las unidades físicas de las pruebas de rigidez son psi $\times 10^{-3}$ (psi = libras por pulgada cuadrada = 6894.75729 pascales), en tanto que las del límite elástico son psi. La explicación del significado exacto y la importancia de estas pruebas van más allá del alcance de este libro.

$(n + 2)$ $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ $\longrightarrow$

Isopreno

$\sim CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}[CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2]_n{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2\sim$

Caucho

a)

b)

▶ **FIGURA 12.42 Vulcanización del caucho natural.** *a*) Formación de caucho natural polimérico del monómero isopreno. *b*) Al añadir azufre al caucho se crean enlaces de átomos de azufre entre cadenas. Estos enlaces se forman conforme los dobles enlaces carbono-carbono se abren en el polímero de caucho natural.

Un ejemplo importante de entrecruzamiento es la **vulcanización** del caucho natural, un proceso descubierto por Charles Goodyear en 1839. El caucho natural se forma a partir de una resina líquida que se obtiene de la corteza interior del árbol *Hevea brasiliensis*. Químicamente, el caucho es un polímero del isopreno, C_5H_8 (▲ **FIGURA 12.42**). Debido a que la rotación alrededor de los enlaces dobles carbono-carbono no ocurre con facilidad, la orientación de los grupos enlazados a los carbonos es rígida. En el caucho natural, las longitudes de la cadena se encuentran del mismo lado del enlace doble, como se muestra en la figura 12.42*a*).

El caucho natural no es un polímero útil debido a que es demasiado blando y muy reactivo químicamente. Goodyear descubrió por accidente que al agregar azufre al caucho y después calentarlo, la mezcla hace que el caucho se haga más duro y se reduce su susceptibilidad a la oxidación o a otro ataque químico. El azufre cambia al caucho en un polímero termoestable por el entrecruzamiento de las cadenas de polímero a través de reacciones en algunos de los enlaces dobles, como se muestra en la figura 12.42*b*). El entrecruzamiento de aproximadamente 5% de los dobles enlaces crea un caucho flexible y elástico. Cuando el caucho se estira, los entrecruzamientos ayudan a evitar que las cadenas se deslicen, por lo que conserva su elasticidad. Debido a que el calentamiento era un paso importante en su proceso, Goodyear utilizó el nombre de Vulcano, el dios romano del fuego, para acuñar el término que habría de designar este proceso.

12.9 NANOMATERIALES

El prefijo "nano" significa 10^{-9}. (Sección 1.4) Cuando se habla de "nanotecnología", generalmente se hace referencia a los dispositivos que se encuentran en la escala de 1 a 100 nm. Es evidente que las propiedades de los semiconductores y los metales cambian en este intervalo de tamaños. Los **nanomateriales**, los cuales tienen dimensiones en la escala de 1 a 100 nm, son objeto de intensa investigación en laboratorios de todo el mundo, y la química desempeña un papel central en esta investigación.

Semiconductores en la nanoescala

La figura 12.23 indica que, en las moléculas pequeñas, los electrones ocupan orbitales moleculares discretos, mientras que en los sólidos en macroescala los electrones ocupan bandas deslocalizadas. ¿Hasta qué punto una molécula es lo suficientemente grande para que comience a comportarse como si tuviera bandas deslocalizadas en lugar de orbitales moleculares localizados? Para los semiconductores, tanto la teoría como la experimentación ahora



◀ **FIGURA 12.43** **Polvos de Cd_3P_2 con diferentes tamaños de partícula.** Las flechas indican la disminución de tamaño de la partícula y un aumento correspondiente en la energía de la brecha entre bandas.

indican que la respuesta es de aproximadamente 1 a 10 nm (aproximadamente de 10 a 100 átomos). El número exacto depende del material semiconductor específico. Las ecuaciones de la mecánica cuántica que se utilizaron para los electrones en los átomos pueden aplicarse a los electrones (y huecos) en los semiconductores, con la finalidad de estimar el tamaño en el que se presentan efectos inusuales debido al paso de orbitales moleculares a bandas. Ya que estos efectos se vuelven importantes entre 1 y 10 nm, las partículas semiconductoras con diámetros en este intervalo de tamaños se conocen como *puntos cuánticos*.

Uno de los efectos más espectaculares en la reducción del tamaño de un cristal semiconductor es que la brecha entre bandas del semiconductor cambia sustancialmente con un tamaño en el intervalo de 1 a 10 nm. Conforme la partícula se hace más pequeña, la brecha entre bandas se hace más grande, este efecto se aprecia a simple vista, como se muestra en la ▲ **FIGURA 12.43**. A nivel macroscópico, el semiconductor fosfuro de cadmio se observa negro, pues su brecha entre bandas es pequeña ($E_g = 0.5$ eV), y absorbe todas las longitudes de onda de la luz visible. Conforme los cristales se hacen más pequeños, el material cambia de color progresivamente ¡hasta que se observa blanco! Se ve blanco porque ahora el material no absorbe luz visible. La brecha entre bandas es tan grande que solo la luz ultravioleta de alta energía puede excitar a los electrones hacia la banda de conducción ($E_g > 3.0$ eV).

La elaboración de puntos cuánticos resulta más sencilla si se realizan reacciones químicas en disolución. Por ejemplo, para formar CdS, es posible mezclar $Cd(NO_3)_2$ y Na_2S en agua. Si no se hace algo más, se precipitarán cristales grandes de CdS. Sin embargo, si primero se agrega al agua un polímero con carga negativa [como el polifosfato, $—(OPO_2)_n—$], el Cd^{2+} se asociará con el polímero como pequeñas "bolas de carne" en el polímero "espagueti". Cuando se agrega el sulfuro, las partículas del CdS crecen, pero se evita que formen cristales grandes con el polímero. Es necesario llevar a cabo de manera adecuada las condiciones de la reacción para producir nanocristales que tengan tamaño y forma uniformes.

Como se aprendió en la sección 12.7, algunos semiconductores pueden emitir luz cuando se les aplica un voltaje. Otra forma de hacer que los semiconductores emitan luz es iluminarlos con luz cuyos fotones tengan energías mayores que la energía de la brecha entre bandas del semiconductor. Este proceso se denomina *fotoluminiscencia*. Un electrón de la banda de valencia absorbe un fotón y se impulsa a la banda de conducción. Si el electrón excitado luego vuelve a caer en el hueco que dejó en la banda de valencia, emite un fotón con energía igual a la energía de la brecha entre bandas. En el caso de los puntos cuánticos, la brecha entre bandas es ajustable con el tamaño de cristal y, por lo tanto, es posible obtener todos los colores del arcoíris a partir de un solo material, como se muestra en la ▶ **FIGURA 12.44** para el CdSe.

IMAGINE

Cuando el tamaño de los puntos cuánticos disminuye, ¿la longitud de onda de la luz emitida aumenta o disminuye?

Tamaño de los puntos cuánticos de CdSe
2 nm → 7 nm

2.7 eV → 2.0 eV
Energía de la brecha entre bandas, E_g

▲ **FIGURA 12.44** **Fotoluminiscencia.** Cuando se iluminan con luz ultravioleta estas disoluciones, cada una de las cuales contiene nanopartículas del semiconductor CdSe, emiten luz que corresponde a sus respectivas energías de la brecha entre bandas. La luz emitida depende del tamaño de las nanopartículas del CdSe.

PIÉNSELO UN POCO

Los cristales grandes del ZnS pueden mostrar fotoluminiscencia, emitiendo fotones ultravioleta con energías iguales a la energía de la brecha entre bandas y una longitud de onda de 340 nm. ¿Es posible desplazar la luminiscencia de modo que los fotones emitidos estén en la región visible del espectro, haciendo nanocristales de tamaño adecuado?

Los puntos cuánticos se estudian para aplicaciones que van de la electrónica a los láseres para imagenología médica, debido a que son muy brillantes, muy estables y lo suficientemente pequeños para ser absorbidos por células vivas, incluso después de recubrirse con una capa superficial biocompatible.

Los semiconductores no tienen que reducirse hasta la nanoescala en las tres dimensiones para mostrar propiedades nuevas. Pueden fijarse en áreas bidimensionales relativamente grandes de un sustrato, pero tener solo algunos nanómetros de espesor para hacer *pozos cuánticos*. Los *alambres cuánticos*, en los que el diámetro del alambre semiconductor es de solo unos cuantos nanómetros, pero cuya longitud es muy grande, también se han fabricado mediante diferentes rutas químicas. Tanto en los pozos cuánticos como en los alambres cuánticos, las mediciones de la dimensión en la nanoescala muestran un comportamiento cuántico, pero en la dimensión grande las propiedades parecen las mismas que las del material voluminoso.

Metales en la nanoescala

Los metales también tienen propiedades inusuales en la escala de longitudes de 1 a 100 nm. Fundamentalmente esto se debe a que la trayectoria libre media (Sección 10.8) de un electrón en un metal a temperatura ambiente es, por lo general, de 1 a 100 nm. Entonces, cuando el tamaño de la partícula de un metal es de 100 nm o menor, se esperaría que se presentaran efectos inusuales.

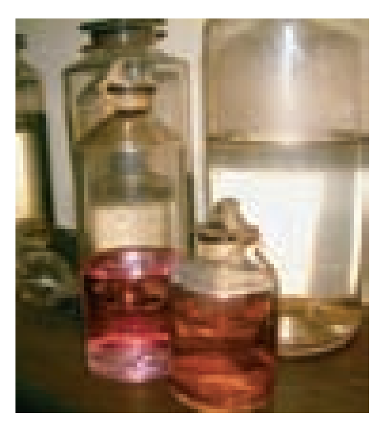


▲ **FIGURA 12.45 Vitral de la catedral de Chartres en Francia.** Las nanopartículas de oro son responsables del color rojo en esta ventana, que data del siglo XII.

Aunque no se comprendía del todo, las personas han sabido por cientos de años que los metales son distintos cuando se dividen muy finamente. Desde la Edad Media, los fabricantes de vitrales sabían que el oro disperso en el vidrio fundido daba a este un hermoso color rojo profundo (◀ **FIGURA 12.45**). Mucho tiempo después, en 1857, Michael Faraday registró que las dispersiones de pequeñas partículas de oro podrían hacerse estables y que eran de colores intensos; algunas de las disoluciones coloidales originales que él hizo se encuentran todavía en la Royal Institution del Great Britain's Faraday Museum en Londres (◀ **FIGURA 12.46**).

Otras propiedades físicas y químicas de las nanopartículas metálicas también son diferentes a las de los materiales voluminosos. Por ejemplo, las partículas de oro con diámetros menores a los 20 nm funden a una temperatura mucho más baja que el oro voluminoso, y entre 2 a 3 nm de diámetro el oro deja de ser un metal "noble" y no reactivo; en este intervalo de tamaño se vuelve químicamente reactivo.

En dimensiones correspondientes a la nanoescala, la plata tiene propiedades análogas a las del oro en cuanto a sus hermosos colores, aunque es más reactiva que el oro. En la actualidad, hay un gran interés en los laboratorios de investigación de todo el mundo por aprovechar las propiedades ópticas inusuales de las nanopartículas metálicas para aplicarlas en la imagenología biomédica y en la detección química.



▲ **FIGURA 12.46 Disoluciones de nanopartículas de oro coloidal preparadas por Michael Faraday en la década de 1850.** Se exhiben en el Museo Faraday en Londres.

Fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno

Se ha visto en este capítulo que el carbono elemental es muy versátil. En su forma sólida con hibridación sp^3 es diamante; en su forma sólida con hibridación sp^2 es grafito. Durante las últimas tres décadas, los científicos han descubierto que la hibridación sp^2 del carbono también puede formar moléculas discretas, tubos de una sola dimensión y las hojas de dos dimensiones. Cada una de estas formas de carbono muestra propiedades muy interesantes.

Hasta mediados de la década de 1980, se pensaba que el carbono sólido puro solo existía en dos formas: los sólidos de red covalente diamante y grafito. Sin embargo, en 1985, un grupo de investigadores dirigido por Richard Smalley y Robert Curl de la Universidad Rice en Houston, y Harry Kroto de la Universidad de Sussex, Inglaterra, evaporaron una muestra de grafito con un pulso intenso de luz láser y utilizaron una corriente de gas helio para introducir el carbón evaporado en un espectrómetro de masas (Sección 2.4, "Una mirada de cerca: El espectrómetro de masas"). El espectro de masas mostró picos correspondientes a conglomerados de átomos de carbono, con un pico particularmente intenso correspondiente a moléculas compuestas de 60 átomos de carbono, C_{60}.

Debido a que los conglomerados de C_{60} se formaban de manera preferencial, el grupo propuso una forma por completo diferente de carbono, es decir, *moléculas* casi esféricas de C_{60}. Se sugirió que los átomos de carbono del C_{60} forman una "bola" con 32 caras, 12 de las cuales son pentágonos y 20 hexágonos (▶ **FIGURA 12.47**), exactamente igual que un balón de fútbol. La forma de esta molécula es una reminiscencia de la cúpula geodésica inventada por el ingeniero y filósofo estadounidense R. Buckminster Fuller, de modo que C_{60} fue nombrado caprichosamente "buckminsterfullereno" o "buckybola" para abreviar. Desde el descubrimiento de moléculas de C_{60} se han hallado otras moléculas relacionadas con el carbono, las cuales se conocen como fullerenos (o fulerenos).

Cantidades apreciables de buckybola se pueden preparar por la evaporación eléctrica del grafito en una atmósfera de gas helio. Alrededor de 14% del hollín resultante consiste en C_{60} y una molécula relacionada, C_{70}, que tiene una estructura más alargada. Los gases ricos en carbono a partir de los cuales se condensan el C_{60} y el C_{70} también contienen otros fullerenos, que en su mayoría tienen más átomos de carbono, como C_{76} y C_{84}. El fullereno más pequeño posible, el C_{20}, se detectó por primera vez en el año 2000. Esta pequeña molécula, en forma de bola, es mucho más reactiva que los fullerenos más grandes. Debido a que los fullerenos están compuestos de moléculas individuales, se disuelven en diversos disolventes orgánicos, mientras que el diamante y el grafito no. Esta solubilidad les permite separarse de los otros componentes del hollín e incluso unos de otros. También permite el estudio de sus reacciones en disolución.

Poco después del descubrimiento del C_{60}, los químicos descubrieron los nanotubos de carbono (▼ **FIGURA 12.48**). Podría pensarse en ellos como láminas de grafito enrolladas tapadas en uno o ambos extremos por la mitad de una molécula de C_{60}. Los nanotubos de carbono se hacen de una manera similar a la usada para elaborar C_{60}. Se pueden hacer ya sea en forma de *paredes múltiples* o de *pared única*. Los nanotubos de paredes múltiples de carbono consisten en tubos dentro de tubos anidados juntos, mientras que los nanotubos de carbono de pared única son tubos individuales. Los nanotubos de carbono de pared única pueden ser de 1000 nm de largo o incluso más largos, pero solo tienen alrededor de 1 nm de diámetro. Dependiendo del diámetro de la hoja de grafito y de la forma en que se enrolla, los nanotubos de carbono pueden comportarse como semiconductores, o bien, como metales.

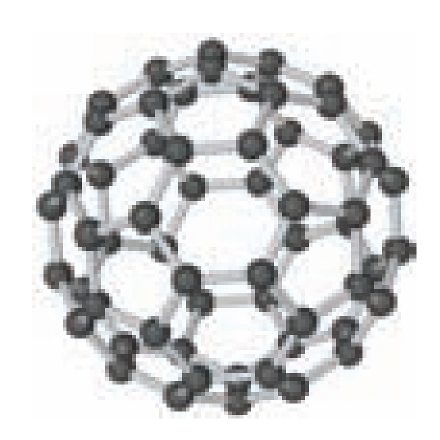
El hecho de que los nanotubos de carbono puedan hacerse semiconductores o metálicos sin dopaje, los hace únicos entre los materiales de estado sólido, y una gran cantidad de trabajo se está realizando para fabricar dispositivos electrónicos a base de carbono. También se exploran las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono. La estructura de enlaces carbono-carbono de los nanotubos significa que las imperfecciones que podría haber en un nanocable metálico de dimensiones similares estarían casi ausentes. Los experimentos con nanotubos de carbono individuales sugieren que son más fuertes que el acero, si este último tuviera las dimensiones de un nanotubo de carbono. Los nanotubos de carbono se han hilado en fibras con polímeros, la adición de una gran fuerza y resistencia al material compuesto (material *composite*).

La forma bidimensional del carbono, el grafeno, es la forma de carbono de baja dimensionalidad que se ha aislado y estudiado experimentalmente en el pasado reciente. Durante más de 60 años, las predicciones teóricas permitieron vislumbrar sus propiedades, pero no fue



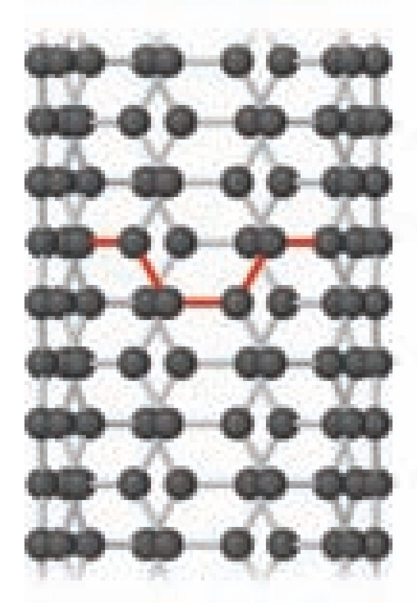
IMAGINE

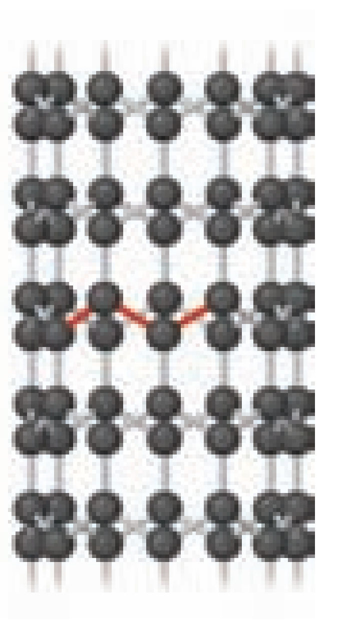
¿Cuántos enlaces hacen cada átomo de carbono en C_{60}? A partir de esta observación, ¿se espera que el enlace de C_{60} sea más parecido al del diamante o al del grafito?



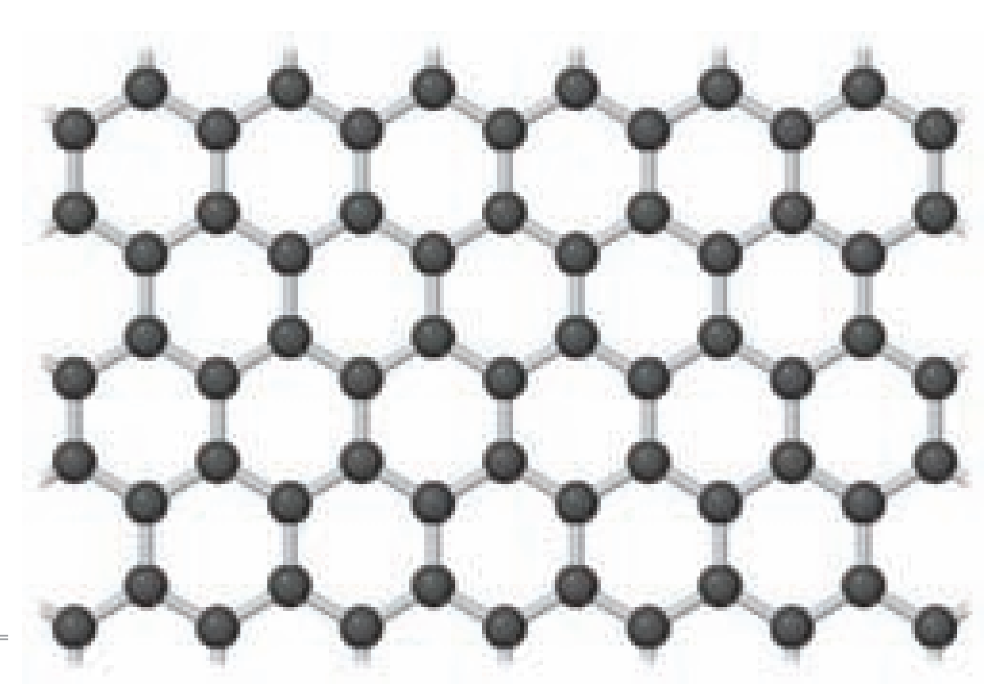


▲ **FIGURA 12.47 Buckminsterfullereno, C_{60}.** La molécula tiene una estructura altamente simétrica en la que los 60 átomos de carbono se ubican en los vértices de un icosaedro truncado. La vista inferior muestra solo los enlaces entre los átomos de carbono.





◀ **FIGURA 12.48 Modelos atómicos de los nanotubos de carbono.** Izquierda: nanotubo de "sillón", el cual presenta un comportamiento metálico. Derecha: nanotubo en "zigzag", que puede ser semiconductor o metálico, dependiendo del diámetro del tubo.



▶ **FIGURA 12.49** **Parte de una hoja de grafeno bidimensional.**

sino hasta 2004 que los investigadores de la Universidad de Manchester en Inglaterra aislaron e identificaron las hojas individuales de átomos de carbono con la estructura de panal de abeja que se muestra en la ▲ **FIGURA 12.49**. De manera sorprendente, la técnica que usaron para aislar una sola capa de grafeno fue despegar sucesivamente capas delgadas de grafito empleando una cinta adhesiva. Las capas individuales de grafeno se transfirieron entonces a una oblea de silicio con un recubrimiento preciso de SiO_2. Cuando una sola capa de grafeno se deja sobre la oblea, se obtiene una interferencia similar al patrón de contraste que se observa con un microscopio óptico. Si no fuera por esta forma sencilla pero efectiva de buscar los cristales individuales de grafeno, probablemente aún permanecerían sin descubrir. Después se demostró que el grafeno se puede depositar sobre superficies limpias de otros tipos de cristales. Los científicos que lideraron el esfuerzo en la Universidad de Manchester, Andre Geim y Konstantin Novoselov, fueron galardonados con el Premio Nobel 2010 de Física por su trabajo.

Las propiedades del grafeno son notables. Es muy fuerte y tiene una conductividad térmica sin precedentes; los nanotubos de carbono se colocan a la cabeza en ambas categorías. El grafeno es un semimetal, lo que significa que su estructura electrónica es como la de un semiconductor en la que la energía de la brecha entre bandas es exactamente cero. La combinación de carácter bidimensional del grafeno y el hecho de que es un semimetal permite que los electrones viajen distancias muy largas, de hasta 0.3 μm, sin dispersión a partir de otro electrón, átomo o impureza. El grafeno puede sostener densidades de corriente eléctrica de seis órdenes de magnitud mayores que la sostenible en el cobre. Los científicos están estudiando la forma de incorporar el grafeno en diversas tecnologías.

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO **Conjunción de conceptos**

Un *polímero conductor* es un polímero capaz de conducir electricidad. Algunos polímeros se pueden hacer semiconductores; otros son casi metálicos. El poliacetileno es un ejemplo de polímero semiconductor. También es posible doparlo para incrementar su conductividad.

El poliacetileno está hecho de acetileno mediante una reacción que parece sencilla, pero que en realidad es difícil de lograr:

$$\underset{\text{Acetileno}}{H{-}C{\equiv}C{-}H} \qquad \underset{\text{Poliacetileno}}{\left[{-}CH{=}CH{-}\right]_n}$$

a) ¿Cuál es la hibridación de los átomos de carbono y la geometría alrededor de dichos átomos, tanto en el acetileno como en el poliacetileno?

b) Escriba una ecuación balanceada para hacer poliacetileno a partir de acetileno.

c) El acetileno es un gas a temperatura y presión ambiente (298 K, 1.00 atm). ¿Cuántos gramos de poliacetileno se obtendrían a partir de un recipiente de 5.00 L de gas acetileno a temperatura y presión ambiente? Suponga que el acetileno se comporta de manera ideal y que la reacción de polimerización ocurre con rendimiento de 100%.

d) Mediante el uso de las entalpías de enlace promedio de la tabla 8.4, prediga si la formación de poliacetileno a partir de acetileno es endotérmica o exotérmica.

SOLUCIÓN

Análisis Para el inciso *a*), se debe recordar lo que se aprendió con respecto a la hibridación *sp*, sp^2 y sp^3 y la geometría. (Sección 9.5) En el inciso *b*), se debe escribir una ecuación balanceada. Para el inciso *c*), utiliza la ecuación del gas ideal. (Sección 10.4) Para el inciso *d*), hay que recordar las definiciones de endotérmico y exotérmico, así como la manera en que se pueden utilizar las entalpías de enlace para predecir las entalpías de reacción generales. (Sección 8.8)

Estrategia Para el inciso *a*), se deben representar las estructuras químicas del reactivo y del producto. Para el inciso *b*), es necesario asegurarse de que la ecuación esté balanceada de manera adecuada. Para el inciso *c*), se debe realizar una conversión de litros de gas a moles de gas, mediante el uso de la ecuación del gas ideal ($PV = nRT$); luego habrá que convertir moles de acetileno gaseoso a moles de poliacetileno mediante el uso de la respuesta del inciso *b*); en seguida, será posible convertir a gramos de poliacetileno. Para el inciso *d*), cabe recordar que $\Delta H_{rxn} = \Sigma$(entalpías de enlace de los enlaces rotos) $-$ Σ(entalpías de enlace de los enlaces formados).

Solución

a) El carbono siempre forma cuatro enlaces. De esta manera, cada átomo de C debe tener un enlace sencillo con el H y un enlace triple con el otro átomo de C en el acetileno. Como resultado, cada átomo de C tiene dos dominios de electrones y debe tener hibridación *sp*. Esta hibridación *sp* significa también que los ángulos H—C—C en el acetileno son de 180° y la molécula es lineal.

La estructura parcial del poliacetileno se escribe de la siguiente manera:

```
     H       H
     |       |
   ／C ═ C ／ C ═ C ／
         |       |
         H       H
```

Cada átomo de carbono es idéntico, pero ahora tiene tres dominios de electrones de enlace que lo rodean. De esta manera, la hibridación de cada átomo de carbono es sp^2, y cada carbono tiene una geometría trigonal plana, con ángulos de 120°.

b) Es posible escribir:

$$n\,C_2H_2(g) \longrightarrow -[CH{=}CH]_n-$$

Observe que todos los átomos presentes originalmente en el acetileno se encuentran en el producto poliacetileno.

c) Se puede utilizar la ecuación del gas ideal de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ (1.00\ \text{atm})(5.00\ \text{L}) &= n(0.08206\ \text{L-atm/K-mol})(298\ \text{K}) \\ n &= 0.204\ \text{mol} \end{aligned}$$

El acetileno tiene una masa molar de 26.0 g/mol; por lo tanto, la masa de 0.204 moles es de

$$(0.204\ \text{mol})(26.0\ \text{g/mol}) = 5.32\ \text{g de acetileno}$$

En la respuesta del inciso *b*) observe, que todos los átomos en el acetileno van al poliacetileno. Entonces, debido a la conservación de la masa, la masa del poliacetileno producido también debe ser de 5.32 g, si se supone un rendimiento de 100%.

d) Considere el caso para $n = 1$. Se observa que del lado del reactivo de la ecuación en el inciso *b*) se tiene un enlace triple C≡C y dos enlaces sencillos C—H. Del lado del producto de la ecuación en el inciso *b*) se tiene un enlace doble C═C, un enlace sencillo C—C (para ligarlo al monómero adyacente) y dos enlaces sencillos C—H y se forma un enlace doble C≡C. Por lo tanto, se rompe un enlace triple C═C y un enlace sencillo C—C. En consecuencia, el cambio de entalpía para la formación de poliacetileno es:

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn} &= (\text{C}{\equiv}\text{C entalpía del enlace triple}) - (\text{C}{=}\text{C entalpía del enlace doble}) \\ &\quad - (\text{C}{-}\text{C entalpía del enlace sencillo}) \\ \Delta H_{rxn} &= (839\ \text{kJ/mol}) - (614\ \text{kJ/mol}) - (348\ \text{kJ/mol}) \\ &= -123\ \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

Debido a que ΔH es un número negativo, la reacción libera calor y es exotérmica.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 12.1 Las estructuras y propiedades de los sólidos se clasifican de acuerdo con las fuerzas que mantienen juntos a los átomos. Los **sólidos metálicos** se mantienen juntos por un mar deslocalizado de electrones de valencia colectivamente compartidos. Los **sólidos iónicos** permanecen unidos por la atracción mutua entre cationes y aniones. Los **sólidos de red covalente** se mantienen unidos por la extensa red de enlaces covalentes. Los **sólidos moleculares** están juntos por las fuerzas intermoleculares débiles. Los **polímeros** contienen largas cadenas de átomos unidas mediante enlaces covalentes. Estas cadenas están unidas unas con otras generalmente mediante fuerzas intermoleculares débiles. Los **nanomateriales** son sólidos donde las dimensiones de los cristales individuales se han reducido al orden de 1 a 100 nm.

SECCIÓN 12.2 En los **sólidos cristalinos** las partículas están dispuestas en un patrón que se repite regularmente. Sin embargo, en los **sólidos amorfos**, las partículas no muestran ningún orden de largo alcance. En un sólido cristalino la unidad más pequeña que se repite se llama **celda unitaria**. Todas las celdas unitarias en un cristal tienen un arreglo idéntico de átomos. El patrón geométrico de puntos en los que las celdas unitarias están dispuestas se denomina **red cristalina**. Se utiliza un **motivo** para generar una estructura de cristal, que es un átomo o un grupo de átomos que se asocia con cada **punto de red**.

En dos dimensiones la celda unitaria es un paralelogramo cuyo tamaño y forma está definido por dos **vectores de red** (*a* y *b*). Hay cuatro **redes primitivas**, redes donde los puntos de red se encuentran solamente en las esquinas de la celda unitaria: cuadrada, hexagonal, rectangular y oblicua. En tres dimensiones la celda unitaria es un paralelepípedo cuyo tamaño y forma se define por tres vectores de red (*a*, *b* y *c*), y hay siete redes primitivas: cúbica, tetragonal, hexagonal, romboédrica, ortorrómbica, monoclínica y triclínica. Poner un punto de red adicional en el centro de una celda cúbica unitaria conduce a una **red cúbica centrada en el cuerpo**, mientras que la colocación de un punto adicional en el centro de cada cara de la celda unitaria conduce a una **red cúbica centrada en las caras**.

SECCIÓN 12.3 Por lo general, los **sólidos metálicos** son buenos conductores de electricidad y calor, *maleables*, lo que significa que pueden martillarse en láminas delgadas, y *dúctiles*, es decir, es posible convertirlos en alambres. Los metales tienden a formar estructuras en las que los átomos presentan un empaquetamiento compacto. Son posibles dos formas conexas de empaquetamiento compacto: el **empaquetamiento compacto cúbico** y el **empaquetamiento compacto hexagonal**. En ambas, cada átomo tiene un **número de coordinación** de 12.

Las **aleaciones** son materiales que tienen características y propiedades metálicas y se componen de más de un elemento. Los elementos en una aleación se distribuyen ya sea de forma homogénea o heterogénea. Las aleaciones que contienen mezclas homogéneas de elementos pueden ser aleaciones sustitucionales o intersticiales. En una **aleación sustitucional** los átomos del (de los) elemento(s) minoritario(s) ocupan posiciones normalmente ocupadas por átomos del elemento mayoritario. En una **aleación intersticial** los átomos del (de los) elemento(s) minoritario(s), con frecuencia los átomos más pequeños no metálicos, ocupan posiciones intersticiales que se encuentran en los "huecos" entre los átomos del elemento mayoritario. En una **aleación heterogénea** los elementos no están distribuidos de manera uniforme, sino que dos o más fases distintas con composiciones características están presentes. Los **compuestos intermetálicos** son aleaciones que tienen una composición fija y propiedades definidas.

SECCIÓN 12.4 Las propiedades de los metales se explican de una manera cualitativa con el **modelo del mar de electrones**, donde los electrones se visualizan libres de moverse a través del metal. En el modelo del orbital molecular, los orbitales atómicos de valencia de los átomos metálicos actúan recíprocamente para formar **bandas** de energía que no están llenas por completo con electrones de valencia. En consecuencia, se hace referencia a la estructura electrónica de un sólido voluminoso como **estructura de bandas**. Los orbitales que forman la banda de energía están deslocalizados sobre los átomos del metal y sus energías están muy cercanas. En un metal los orbitales *s*, *p* y *d* de la capa de valencia forman bandas, y estas se traslapan, lo que da por resultado una o más bandas parcialmente llenas. Debido a que las diferencias de energía entre los orbitales *dentro de una banda* son extremadamente pequeñas, la promoción de electrones a orbitales de mayor energía requiere de muy poca energía. Esto da lugar a mayor conductividad eléctrica y térmica, así como a otras propiedades metálicas características.

SECCIÓN 12.5 Los **sólidos iónicos** consisten en cationes y aniones que se mantienen juntos por atracciones electrostáticas. Debido a que estas interacciones son bastantes fuertes, los compuestos iónicos tienden a mostrar puntos de fusión altos. Las atracciones son más fuertes conforme las cargas de los iones aumentan o el tamaño de los iones disminuye. La presencia de interacciones tanto de atracción (catión-anión) como de repulsión (catión-catión y anión-anión) ayuda a explicar por qué los compuestos iónicos son frágiles. Como los metales, las estructuras de los compuestos iónicos tienden a ser simétricas; pero para evitar el contacto directo entre iones de la misma carga, los números de coordinación (por lo regular de 4 a 8) son necesariamente más pequeños que los que se observan en metales con empaquetamiento compacto. La estructura exacta depende de los tamaños relativos de los iones y del cociente del catión al anión en la fórmula empírica.

SECCIÓN 12.6 Los **sólidos moleculares** están formados por átomos o moléculas unidos por fuerzas intermoleculares. Debido a que estas fuerzas son relativamente débiles, los sólidos moleculares tienden a ser blandos y tienen bajos puntos de fusión. El punto de fusión depende de la intensidad de las fuerzas intermoleculares, así como de la eficiencia de empaquetamiento de las moléculas juntas.

SECCIÓN 12.7 Los **sólidos de red covalente** consisten en átomos que se mantienen unidos en grandes redes por enlaces covalentes. Estos sólidos son mucho más duros y tienen puntos de fusión más altos que los sólidos moleculares. Ejemplos importantes incluyen al diamante, donde los carbonos están tetraédricamente coordinados entre sí, y al grafito, donde los átomos de carbono forman capas hexagonales a través de los enlaces sp^2.

Los **semiconductores elementales**, como el Si y el Ge, así como los **semiconductores compuestos** como el GaAs, InP y CdTe, son ejemplos importantes de sólidos de red covalente. En un semiconductor típico la **banda de valencia** está formada de orbitales moleculares de enlace y la **banda de conducción** de orbitales moleculares de antienlace. Las bandas de valencia y de conducción están separadas por una energía que se refiere a una **brecha entre bandas.** El tamaño de la brecha entre bandas se incrementa a medida que la distancia de enlace disminuye y conforme la diferencia en la electronegatividad entre los dos elementos aumenta.

Los semiconductores **dopados** modifican su capacidad para conducir electricidad por varios órdenes de magnitud. Un semiconductor de tipo n es aquel que está dopado, de modo que existe un exceso de electrones en la banda de conducción; un semiconductor tipo p es aquel que está dopado, de modo que existe un vacío de electrones llamado **hueco** en la banda de valencia.

SECCIÓN 12.8 Los **polímeros** son moléculas de masa molecular elevada que se forman al unir grandes números de pequeñas moléculas, llamadas **monómeros**. Los **plásticos** son materiales que se pueden elaborar en distintas formas, por lo general mediante la aplicación de calor y presión. Los polímeros **termoplásticos** se pueden reutilizar,

quizás a través de calentamiento, al contrario de los **plásticos termoestables**, los cuales se forman dentro de objetos mediante un proceso químico irreversible y no se pueden reutilizar con facilidad. Un **elastómero** es un material que exhibe un comportamiento elástico; esto es, regresa a su forma original mediante estiramiento o flexión.

En una reacción de **polimerización por adición**, las moléculas forman enlaces nuevos al abrir los enlaces π existentes. Por ejemplo, el polietileno se forma cuando se abren los enlaces dobles carbono-carbono del etileno. En una reacción de **polimerización por condensación**, los monómeros se unen cuando se separa una pequeña molécula de entre ellas. Por ejemplo, los distintos tipos de nailon se forman al eliminar una molécula de agua de entre un amino y un ácido carboxílico. Un polímero formado por dos tipos distintos de monómeros se llama **copolímero**.

Los polímeros son altamente amorfos, pero algunos materiales tienen cierto grado de **cristalinidad**. Para una composición química dada, la cristalinidad depende de la masa molecular y del grado de ramificaciones a lo largo de la cadena principal del polímero. Por ejemplo, el polietileno de alta densidad con pocas ramificaciones laterales y alta masa molecular tiene un grado más alto de cristalinidad que el polietileno de baja densidad, el cual tiene una menor masa molecular y un relativo alto grado de ramificación. Las propiedades de los polímeros también se ven afectadas en gran medida por el **entrecruzamiento**, mediante el cual las cadenas cortas de átomos se conectan a lo largo de las cadenas de los polímeros. El caucho está entrecruzado por cadenas cortas de átomos de azufre mediante un proceso llamado **vulcanización**.

SECCIÓN 12.9 Cuando una o más dimensiones de un material son lo suficientemente pequeñas, por lo regular menores que 100 nm, las propiedades del material cambian. Los materiales con dimensiones en esta escala de longitud se llaman **nanomateriales**. Los puntos cuánticos son partículas semiconductoras con diámetros de 1 a 10 nm. En este intervalo de tamaño, la energía de la brecha entre bandas del material depende del tamaño de las partículas. Las nanopartículas metálicas tienen propiedades químicas y físicas diferentes en un intervalo de tamaño de 1 a 100 nm. Por ejemplo, el oro es más reactivo y ya no tiene el color dorado. La nanociencia ha producido una cantidad de formas desconocidas hasta antes del carbono con hibridación sp^2. El fullereno C_{60} contiene moléculas con alto contenido de átomos de carbono. Los nanotubos de carbono son láminas de grafito enrolladas. Estas se pueden comportar como semiconductores o como metales, dependiendo de la forma en que se enrollan. El grafeno, que es una capa aislada de grafito, es una forma bidimensional del carbono. Se han desarrollado aplicaciones de estos nanomateriales en imagenología, electrónica y medicina.

HABILIDADES CLAVE

- Clasificar los sólidos con base en sus fuerzas de enlace/intermoleculares y comprender cómo la diferencia en el enlace se relaciona con las propiedades físicas. [Sección 12.1]
- Conocer la diferencia entre los sólidos cristalinos y amorfos. Entender las relaciones entre los vectores de red y la celda unitaria. [Sección 12.2]
- Entender por qué hay un número limitado de redes. Reconocer las cuatro redes bidimensionales y las siete redes primitivas tridimensionales. Conocer la ubicación de los puntos de red para las redes centradas en el cuerpo y las centradas en las caras. [Sección 12.2]
- Calcular la fórmula empírica y la densidad de los sólidos iónicos y metálicos a partir de un esquema de la celda unitaria. Estimar la longitud de una celda cúbica unitaria a partir de los radios de los átomos/iones presentes. [Secciones 12.3 y 12.5]
- Explicar cómo las aleaciones homogéneas y heterogéneas son diferentes. Describir las diferencias entre las aleaciones de sustitución, las aleaciones intersticiales y los compuestos intermetálicos. [Sección 12.3]
- Usar el modelo de orbitales moleculares para predecir cualitativamente las tendencias de punto de fusión, punto de ebullición y la dureza de los metales. [Sección 12.4]
- Predecir las estructuras de los sólidos iónicos de sus radios iónicos y la fórmula empírica. [Sección 12.5]
- Utilizar la tabla periódica para comparar cualitativamente las energías de la brecha entre bandas de los semiconductores. [Sección 12.7]
- Comprender cómo el dopaje de tipo n y de tipo p se puede utilizar para controlar la conductividad de los semiconductores. [Sección 12.7]
- Entender cómo se forman los polímeros a partir de monómeros y reconocer las características de una molécula que le permiten reaccionar para formar un polímero. Entender las diferencias entre la polimerización por adición y polimerización por condensación. [Sección 12.8]
- Entender cómo las interacciones entre las cadenas de polímero afectan las propiedades físicas de los polímeros. [Sección 12.8]
- Entender cómo las propiedades de los semiconductores y los metales voluminosos cambian conforme el tamaño de los cristales disminuye a escala de longitud nanométrica. [Sección 12.9]
- Familiarizarse con las estructuras y las propiedades únicas de los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno. [Sección 12.9]

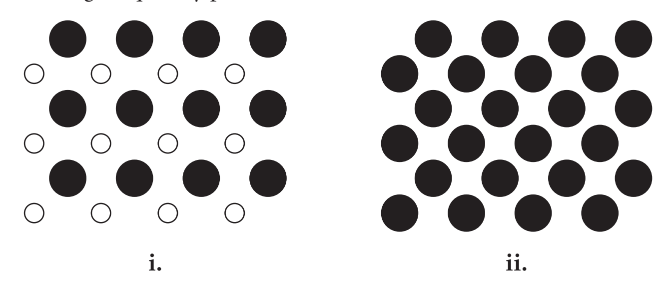
ECUACIÓN CLAVE

- $$\frac{\text{Número de cationes por unidad fórmula}}{\text{Número de aniones por unidad fórmula}} = \frac{\text{número de coordinación de aniones}}{\text{número de coordinación de cationes}} \qquad [12.1]$$ Relación entre los números de coordinación de cationes y de aniones y la fórmula empírica de un compuesto iónico

EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

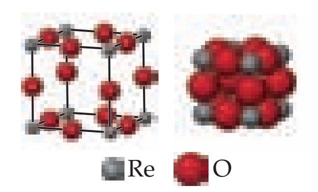
12.1 Para cada una de las estructuras de dos dimensiones que se muestran a continuación: ***a***) dibuje la celda unitaria, ***b***) determine el tipo de red bidimensional (de la figura 12.4), y ***c***) determine la cantidad de cada tipo de círculos (blanco o negro) que hay por celda unitaria. [Sección 12.2]



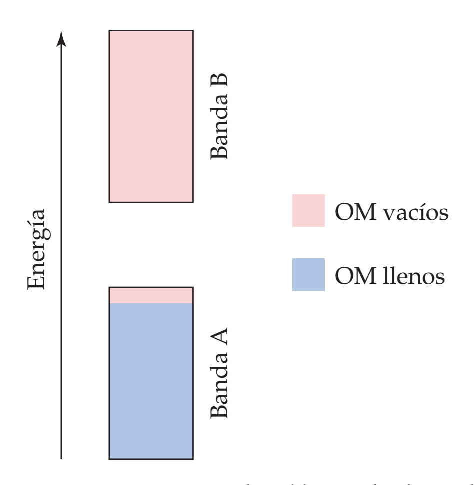
12.2 ***a***) ¿Qué tipo de arreglo de empaquetamiento se ve en la fotografía adjunta? ***b***) ¿Cuál es el número de coordinación de cada una de las balas de cañón en el interior de la pila? [Sección 12.3]



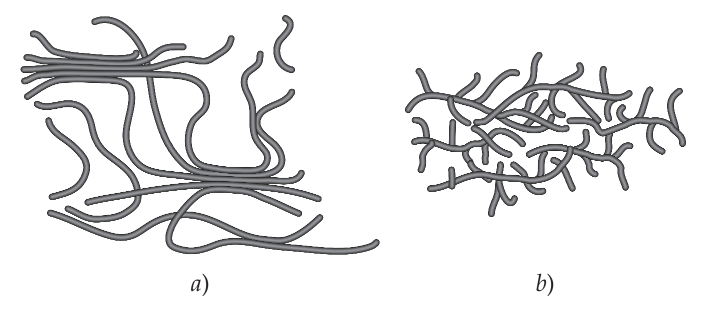
12.3 El óxido de renio cristaliza con una estructura que tiene una red cúbica primitiva, como se muestra a continuación. En la imagen de la izquierda, los tamaños de los iones se redujeron para mostrar toda la celda unitaria. ***a***) ¿Cuántos átomos de cada tipo hay en cada celda unitaria? ***b***) Utilice los radios iónicos del renio (0.70 Å) y del oxígeno (1.26 Å) para calcular la longitud de la arista de la celda unitaria. ***c***) Utilice sus respuestas a los incisos *a*) y *b*) para calcular la densidad de este compuesto. [Sección 12.5]



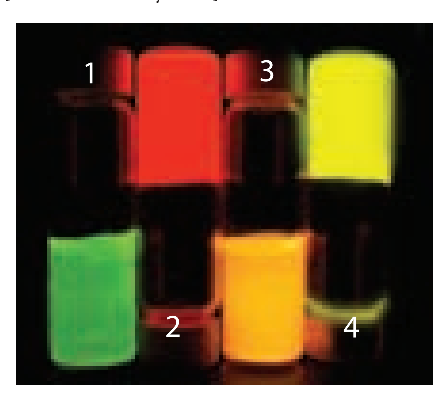
12.4 La estructura electrónica de un semiconductor dopado se muestra a continuación. ***a***) ¿Qué banda, A o B, es la banda de valencia? ***b***) ¿Cuál es la banda de conducción? ***c***) ¿Qué banda está compuesta por orbitales moleculares enlazantes? ***d***) ¿Es este un ejemplo de un semiconductor dopado tipo n o tipo p? ***e***) Si el semiconductor es germanio, ¿cuál de los siguientes elementos podría ser el dopante: Ga, Si o P? [Sección 12.7]



12.5 A continuación se muestran los dibujos de dos polímeros diferentes. Sobre la base de las ilustraciones, ¿que polímero se esperaría que fuera más denso? ¿Cuál tendría el punto de fusión más alto? [Sección 12.8]



12.6 La imagen adjunta presenta la fotoluminiscencia de cuatro muestras diferentes de nanocristales CdTe, cada uno incorporado en una matriz de polímero. La fotoluminiscencia se produce porque las muestras son irradiadas por una fuente de luz UV. Los nanocristales en cada frasco tienen diferentes tamaños promedio. Los tamaños son 4.0, 3.5, 3.2 y 2.8 nm. ***a***) ¿Cuál frasco contiene los nanocristales de 4.0 nm? ***b***) ¿Cuál contiene los nanocristales de 2.8 nm? ***c***) Los cristales de CdTe con dimensiones mayores de aproximadamente 100 nm tienen una brecha entre bandas de 1.5 eV. ¿Cuál sería la longitud de onda y la frecuencia de la luz emitida por estos cristales? ¿Qué tipo de luz es esta? [Secciones 12.7 y 12.9]



CLASIFICACIÓN DE LOS SÓLIDOS (sección 12.1)

12.7 Los enlaces covalentes se presentan tanto en sólidos moleculares como en sólidos de red covalente. ¿Por qué estas dos clases de sólidos difieren mucho en su dureza y en sus puntos de fusión?

12.8 El silicio es el componente fundamental de los circuitos integrados. El Si tiene la misma estructura que el diamante. ¿El Si es un sólido molecular, metálico, iónico o de red covalente?

12.9 ¿Qué clases de fuerzas atractivas existen entre partículas en ***a***) cristales moleculares, ***b***) cristales de red covalente, ***c***) cristales iónicos, ***d***) cristales metálicos?

12.10 ¿Qué tipo (o tipos) de sólido cristalino está(n) caracterizado(s) por cada uno de los siguientes enunciados: ***a***) alta movilidad de electrones a través del sólido; ***b***) suavidad, punto de fusión relativamente bajo; ***c***) punto de fusión alto y escasa conductividad eléctrica; ***d***) red de enlaces covalentes?

12.11 Indique el tipo de cristal (molecular, metálico, iónico o red covalente) que cada uno de los siguientes compuestos formaría tras la solidificación: ***a***) $CaCO_3$, ***b***) Pt, ***c***) ZrO_2 (punto de fusión, 2677 °C), ***d***) azúcar de mesa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), ***e***) benceno (C_6H_6), ***f***) I_2.

12.12 Indique el tipo de cristal (molecular, metálico, iónico o red covalente) que cada uno de los siguientes compuestos formaría tras la solidificación: ***a***) InAs, ***b***) MgO, ***c***) HgS, ***d***) In, ***e***) HBr.

12.13 Una sustancia blanca se funde con cierta descomposición a 730 °C. Como sólido, no conduce electricidad, pero se disuelve en agua para formar una disolución conductora. ¿Qué tipo de sólido (molecular, metálico, de red covalente o iónico) podría ser esta sustancia?

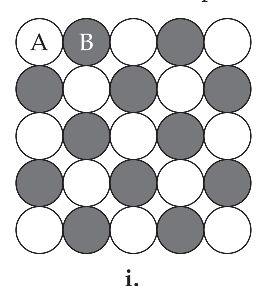
12.14 Una sustancia blanca sublima a 3000 °C; el sólido es un no conductor de electricidad y no es soluble en agua. ¿Qué tipo de sólido (molecular, metálico, de red covalente o iónico) podría ser esta sustancia?

ESTRUCTURAS DE LOS SÓLIDOS (sección 12.2)

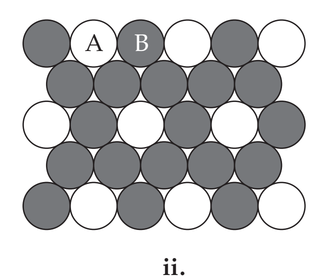
12.15 ***a***) Elabore un dibujo que represente un sólido cristalino a nivel atómico. ***b***) Ahora elabore un dibujo que represente un sólido amorfo a nivel atómico.

12.16 El sílice amorfo, SiO_2, tiene una densidad de aproximadamente 2.2 g/cm^3, mientras que la densidad del cuarzo cristalino es de 2.65 g/cm^3. Explique esta diferencia de densidades.

12.17 A continuación se presentan dos patrones de empaquetamiento de diferentes tipos de esferas. Para cada estructura ***a***) dibuje la celda unitaria bidimensional, ***b***) determine el ángulo entre los vectores de red, γ, y si los vectores de red tienen la misma longitud, o bien, longitudes diferentes, ***c***) determine el tipo de red bidimensional (a partir de la figura 12.4).

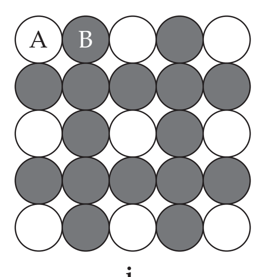


i.

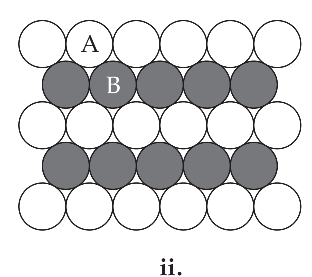


ii.

12.18 A continuación se presentan dos patrones de empaquetamiento de diferentes tipos de esferas. Para cada estructura ***a***) dibuje la celda unitaria bidimensional, ***b***) determine el ángulo entre los vectores de red, γ, y si los vectores de red tienen la misma longitud, o bien, longitudes diferentes, ***c***) determine el tipo de red bidimensional (a partir de la figura 12.4).



i.



ii.

12.19 De las siete redes primitivas tridimensionales, ***a***) ¿cuál tiene una celda unitaria, donde los vectores de red *a* y *b* forman una base rectangular, mientras que el vector *c* de la red es perpendicular a los otros dos y de una longitud diferente? ***b***) ¿Cuál es la red si los vectores de red *a* y *b* forman una base cuadrada y el vector de red *c* es perpendicular a los otros dos y de una longitud diferente?

12.20 De las siete redes primitivas tridimensionales, ***a***) ¿cuál tiene una celda unitaria, donde los vectores de red *a* y *b* forman una base que es romboide (como la celda unitaria de una red oblicua bidimensional), mientras que el vector de red *c* es perpendicular a los otros dos? ***b***) ¿Cuál es la red si los vectores de red *a* y *b* forman una base que corresponde a la celda unitaria hexagonal bidimensional y el vector de red *c* es perpendicular a los otros dos?

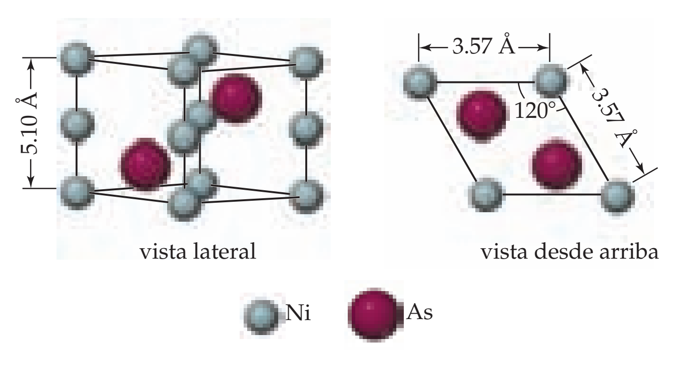
12.21 De las siete redes primitivas tridimensionales, ¿cuáles tienen una celda unitaria en la que no hay dos vectores de red que sean perpendiculares entre sí?

12.22 De las siete redes primitivas tridimensionales, ¿cuáles tienen una celda unitaria donde los tres vectores de red son de la misma longitud?

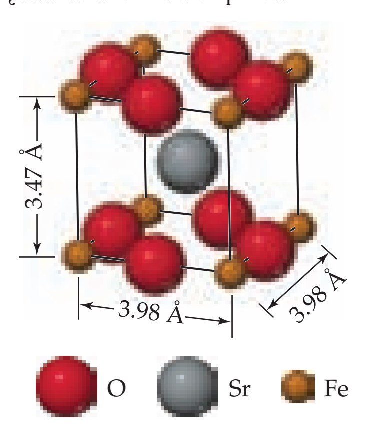
12.23 ¿Cuál es el número mínimo de átomos que pueden estar contenidos en la celda unitaria de un elemento con una red cúbica centrada en el cuerpo?

12.24 ¿Cuál es el número mínimo de átomos que pueden estar contenidos en la celda unitaria de un elemento con una red cúbica centrada en las caras?

12.25 La celda unitaria del arseniuro de níquel se muestra a continuación. ***a***) ¿Qué tipo de red tiene este cristal? ***b***) ¿Cuál es la fórmula empírica?



12.26 A continuación se muestra la celda unitaria de un compuesto que contiene estroncio, hierro y oxígeno. ***a***) ¿Qué tipo de red tiene este cristal (los tres vectores de red son perpendiculares entre sí)? ***b***) ¿Cuál es la fórmula empírica?

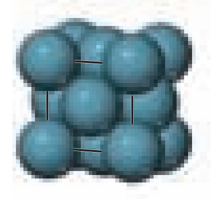


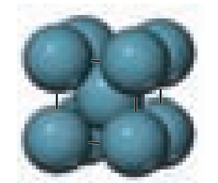
SÓLIDOS METÁLICOS (sección 12.3)

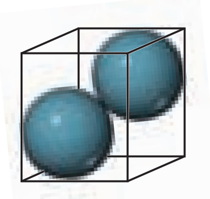
12.27 Las densidades de los elementos de K, Ca, Sc y Ti son 0.86, 1.5, 3.2 y 4.5 g/cm^3, respectivamente. ¿Cuáles factores pueden ser de gran importancia en la determinación de esta variación? ¿Qué factor cree que será el más importante?

12.28 ¿Cuál de las siguientes sustancias tiene propiedades metálicas: ***a***) $TiCl_4$, ***b***) aleación NiCo, ***c***) W, ***d***) Ge, ***e***) ScN?

12.29 Considere las celdas unitarias que se muestran a continuación para tres estructuras diferentes que se observan comúnmente para los elementos metálicos. ***a***) ¿Qué estructura(s) corresponde(n) a la mayor densidad de empaquetamiento de átomos? *b*) ¿Qué estructura(s) corresponde(n) con el empaquetamiento menos denso de átomos?


Estructura tipo A


Estructura tipo B


Estructura tipo C

12.30 El sodio metálico (masa atómica 22.99 g/cm^3) adopta una estructura cúbica centrada en el cuerpo con una densidad de 0.97 g/cm^3. ***a***) Utilice esta información y el número de Avogadro ($N_A = 6.022 \times 10^{23}$) para calcular el radio atómico del sodio. ***b***) Si no reaccionó vigorosamente, el sodio podría flotar en el agua. Utilice la respuesta del inciso *a*) para calcular la densidad de Na si su estructura fuera un metal cúbico con empaquetamiento compacto. ¿Aún flota en el agua?

12.31 El iridio cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada en las caras que tiene una longitud de arista de 3.833 Å. ***a***) Calcule el radio atómico de un átomo de iridio. ***b***) Calcule la densidad del metal de iridio.

12.32 El calcio cristaliza con una estructura cúbica centrada en el cuerpo. ***a***) ¿Cuántos átomos de Ca están contenidos en cada celda unitaria? ***b***) ¿Cuántos vecinos más próximos tiene cada átomo de Ca? ***c***) Calcule la longitud de la arista de la celda unitaria, *a*, a partir del radio atómico del calcio (1.97 Å). ***d***) Estime la densidad del metal Ca.

12.33 El aluminio metálico se cristaliza en una estructura cúbica con empaquetamiento compacto [celda cúbica centrada en las caras, figura 12.14*a*)]. ***a***) ¿Cuántos átomos de aluminio se encuentran en una celda unitaria? ***b***) ¿Cuál es el número de coordinación de cada átomo de aluminio? ***c***) Calcule la longitud de la arista de la celda unitaria, *a*, a partir del radio atómico del aluminio (1.43 Å), ***d***) Calcule la densidad del metal aluminio.

12.34 Un elemento cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo. La longitud de la arista de la celda unitaria es 2.86 Å y la densidad del cristal es 7.92 g/cm^3. Calcule la masa atómica del elemento.

12.35 Defina el término *aleación*. Distinga entre las aleaciones en disolución sólida, aleaciones heterogéneas y compuestos intermetálicos.

12.36 Distinga entre las aleaciones sustitucionales y las intersticiales. ¿Qué condiciones favorecen la formación de aleaciones sustitucionales?

12.37 Para cada una de las siguientes composiciones de aleación, indique si se puede esperar que sea una aleación sustitucional, una aleación intersticial o un compuesto intermetálico: ***a***) $Fe_{0.97}Si_{0.03}$, ***b***) $Fe_{0.60}Ni_{0.40}$, ***c***) $SmCo_5$.

12.38 Para cada una de siguientes las composiciones de aleación, indique si se puede esperar que sea una aleación sustitucional, una aleación intersticial o un compuesto intermetálico: ***a***) $Cu_{0.66}Zn_{0.34}$, ***b***) Ag_3Sn, ***c***) $Ti_{0.99}O_{0.01}$.

12.39 Clasifique cada uno de los siguientes enunciados como verdadero o falso:

a) Las aleaciones sustitucionales tienden a ser más dúctiles que las aleaciones intersticiales.

b) Las aleaciones intersticiales tienden a formarse entre los elementos con radios iónicos similares.

c) Los elementos no metálicos no se encuentran en las aleaciones.

12.40 Clasifique cada uno de los siguientes enunciados como verdadero o falso:

a) Los compuestos intermetálicos tienen una composición fija.

b) El cobre es el componente mayoritario tanto en el latón como en el bronce.

c) En el acero inoxidable los átomos de cromo ocupan posiciones intersticiales.

12.41 ¿Qué elemento o elementos están aleados con oro para hacer los siguientes tipos de "color dorado" que se utilizan en la industria de la joyería? En cada caso debe indicar también qué tipo de aleación se forma: ***a***) oro blanco, ***b***) oro rosa, ***c***) oro azul, ***d***) oro verde.

12.42 ¿Cuál es la composición química del oro púrpura? ¿Es variable la composición? ¿Por qué en joyería no se usa oro púrpura para elaborar anillos o collares?

ENLACE METÁLICO (sección 12.4)

12.43 Explique cómo el modelo de mar de electrones explica la alta conductividad eléctrica y térmica de los metales.

12.44 ***a***) Compare las estructuras electrónicas de cromo atómico y de selenio atómico. ¿En qué aspectos se parecen y en qué aspectos se diferencian? ***b***) El cromo es un metal y el selenio es un no metal. ¿Qué factores son importantes en la determinación de esta diferencia en las propiedades?

12.45 En la figura 12.23 se muestran los diagramas de orbitales moleculares para cadenas lineales de dos y cuatro átomos de litio. Construya un diagrama de orbitales moleculares para una cadena que contiene seis átomos de litio y utilícela para responder las siguientes preguntas. ***a***) ¿Cuántos orbitales moleculares hay en el diagrama? ***b***) ¿Cuántos nodos hay en el orbital molecular de menor energía? ***c***) ¿Cuántos nodos hay en el orbital molecular de mayor energía? ***d***) ¿Cuántos nodos hay en el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO)? ***e***) ¿Cuántos nodos están en el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO)?

12.46 Repita el ejercicio 12.45 para una cadena lineal de ocho átomos de litio.

12.47 ¿Cuál elemento se espera que sea más dúctil, ***a***) Ag o Mo, ***b***) Zn o Si? En cada caso explique su razonamiento.

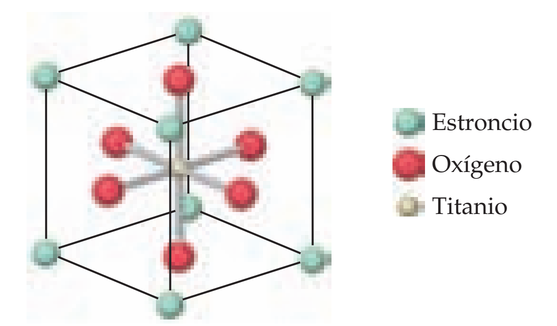
12.48 ¿Cómo se explica la observación de que los metales alcalinos, como el sodio y el potasio, sean lo suficientemente suaves para cortarse con un cuchillo?

12.49 Explique esta tendencia en los puntos de fusión: Y 1522 °C, Zr 1852 °C, Nb 2468 °C, Mo 2617 °C.

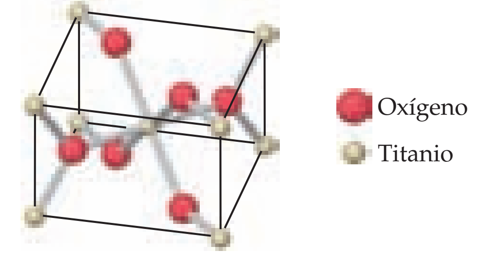
12.50 Para cada uno de los siguientes grupos, ¿qué metal se esperaría que tuviera el punto de fusión más alto, ***a***) oro (Au), renio (Re) o cesio (Cs), ***b***) rubidio (Rb), molibdeno (Mo) o indio (In), ***c***) rutenio (Ru), estroncio (Sr) o cadmio (Cd)?

SÓLIDOS IÓNICOS Y MOLECULARES (secciones 12.5 y 12.6)

12.51 La tausonita es un mineral compuesto de Sr, O y Ti; tiene la celda unitaria cúbica que se muestra en el dibujo. ***a***) ¿Cuál es la fórmula empírica de este mineral? ***b***) Es fácil ver que el Ti está coordinado por seis átomos de oxígeno, ya que el átomo de Ti está localizado en el centro de la celda unitaria. Para ver el entorno total de coordinación de los otros iones, se tiene que considerar las celdas vecinas a la celda unitaria que se muestra. ¿Cuántos oxígenos coordinan al estroncio?



12.52 El rutilo es un mineral compuesto de Ti y O. Su celda unitaria, que se muestra en el dibujo, contiene átomos de Ti en cada esquina y uno en el centro de la celda. Cuatro átomos de O están en las caras opuestas de la celda y dos están completamente dentro de esta. ***a***) ¿Cuál es la fórmula química de este mineral? ***b***) ¿Cuál es el número de coordinación de cada átomo?



12.53 El NaF tiene la misma estructura que el NaCl. ***a***) Utilice los radios iónicos del capítulo 7 para calcular la longitud de la arista de la celda unitaria para el NaF. ***b***) Use el tamaño de la celda unitaria calculado en el inciso *a*) para estimar la densidad del NaF.

12.54 La clausthalita es un mineral compuesto de seleniuro de plomo (PbSe). El mineral adopta una estructura de tipo NaCl. La densidad del PbSe a 25 °C es 8.27 g/cm^3. Calcule la longitud de una arista de la celda unitaria del PbSe.

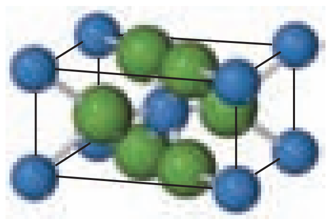
12.55 Una forma particular del cinabrio (HgS) adopta la estructura de la blenda (figura 12.26). La longitud de la arista de la celda unitaria es 5.852 Å. ***a***) Calcule la densidad del HgS en esta forma. ***b***) La tiemanita mineral (HgSe) también forma una fase sólida con la misma estructura. La longitud de la arista de la celda unitaria en este mineral es 6.085 Å. ¿Cómo se explica la larga celda unitaria de la tiemanita? ***c***) ¿Cuál de las dos sustancias tiene la densidad más alta? ¿Cómo se explica la diferencia en las densidades?

12.56 A temperatura y presión ambiente, el RbI cristaliza con la estructura de tipo NaCl. ***a***) Utilizando los radios iónicos, prediga la longitud de la arista de la celda unitaria cúbica. ***b***) Utilice este valor para calcular la densidad. ***c***) A alta presión la estructura se transforma en un tipo de estructura CsCl. Usando los radios iónicos, prediga la longitud de la arista de la celda unitaria cúbica de la forma de alta presión del RbI. ***d***) Utilice este valor para estimar la densidad. ¿Cómo se compara esta con la densidad calculada en el inciso *b*)?

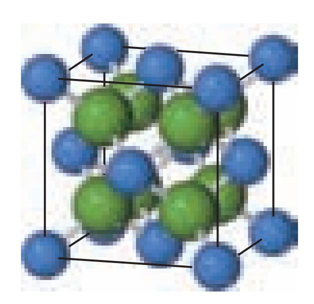
12.57 CuI, CsI y NaI adoptan diferente tipo de estructura. Las tres estructuras diferentes son las que se muestran en la figura 12.26. ***a***) Utilice los radios iónicos, Cs^+ (r = 1.81 Å), Na^+ (r = 1.16 Å), Cu^+ (r = 0.74 Å) y I^- (r = 2.06 Å), para predecir la estructura con la que cristaliza cada compuesto. ***b***) ¿Cuál es el número de coordinación del yoduro en cada una de estas estructuras?

12.58 Las estructuras de rutilo y fluorita, que se muestran a continuación (los aniones se representan en color verde), son los

tipos de estructura más comunes para los compuestos iónicos donde la relación catión a anión es de 1:2. ***a***) Para CaF_2 y ZnF_2 utilice los radios iónicos, Ca^{2+} ($r = 1.14$ Å), Zn^{2+} ($r = 0.88$ Å), F^- ($r = 1.19$ Å), para predecir cuál compuesto es más probable que cristalice con la estructura de la fluorita y cuál con la estructura del rutilo. ***b***) ¿Cuáles son los números de coordinación de los cationes y aniones en cada una de estas estructuras?



Rutilo



Fluorita

12.59 El número de coordinación de iones Mg^{2+} generalmente es seis. Considerando que esta suposición se cumple, determine el número de coordinación del anión en los siguientes compuestos: ***a***) MgS, ***b***) MgF_2, ***c***) MgO.

12.60 El número de coordinación para el ion Al^{3+} por lo general está entre cuatro y seis. Utilice el número de coordinación aniónico para determinar el número de coordinación Al^{3+} en los siguientes compuestos: ***a***) AlF_3 donde los iones fluoruro son bicoordinados (tienen número de coordinación igual a dos), ***b***) Al_2O_3 donde los iones oxígeno son hexacoordinados, ***c***) AlN donde los iones nitruro son tetracoordinados.

12.61 Clasifique cada uno de los siguientes enunciados como verdadero o falso:

a) Aunque tanto los sólidos moleculares como los sólidos de red covalente tienen enlaces covalentes, los puntos de fusión de los sólidos moleculares son mucho más bajos porque sus enlaces covalentes son mucho más débiles.

b) En igualdad de circunstancias, las moléculas altamente simétricas tienden a formar sólidos con puntos de fusión más altos que las moléculas formadas asimétricamente.

12.62 Clasifique cada uno de los siguientes enunciados como verdadero o falso:

a) Para los sólidos moleculares, el punto de fusión generalmente aumenta a medida que aumenta la fuerza de los enlaces covalentes.

b) Para los sólidos moleculares, el punto de fusión generalmente aumenta conforme aumentan las fuerzas intermoleculares.

SÓLIDOS DE RED COVALENTE (sección 12.7)

12.63 Tanto los sólidos de red covalente como los sólidos iónicos pueden tener puntos de fusión muy por encima de la temperatura ambiente y ambos pueden ser malos conductores de la electricidad en su forma pura. Sin embargo, en otros casos, sus propiedades son muy diferentes.

a) ¿Qué tipo de sólido es más probable que se disuelva en agua?

b) ¿Qué tipo de sólido podría convertirse en un conductor eléctrico a través de sustitución química?

12.64 ¿Cuál de las siguientes propiedades son características propias de un sólido de red covalente, un sólido metálico o ambos: ***a***) ductilidad, ***b***) dureza, ***c***) alto punto de fusión?

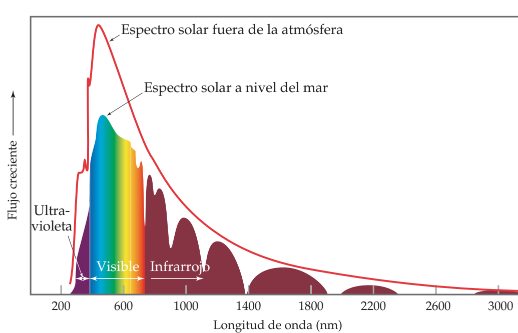
12.65 Para cada uno de los siguientes pares de semiconductores, ¿cuál tendrá la brecha entre bandas más grande: ***a***) CdS o de CdTe, ***b***) GaN o InP, ***c***) GaAs o InAs?

12.66 Para cada uno de los siguientes pares de semiconductores, ¿cuál tendrá la brecha entre bandas más grande: ***a***) InP o InAs, ***b***) Ge o AlP, ***c***) AgI o CdTe?

12.67 Si desea dopar al GaAs para hacer un semiconductor tipo n con un elemento para reemplazar al Ga, ¿qué elemento(s) elegiría?

12.68 Si desea dopar al GaAs para hacer un semiconductor de tipo p con un elemento para reemplazar al As, ¿qué elemento(s) elegiría?

12.69 El silicio tiene una brecha entre bandas de 1.1 eV a temperatura ambiente: ***a***) ¿A qué longitud de onda correspondería la luz con fotones de esta energía? ***b***) Dibuje una línea vertical con esta longitud de onda en la figura que se presenta, la cual muestra la luz que proviene del Sol como una función de la longitud de onda. ¿Absorbe el silicio toda, parte o nada de la luz que proviene del Sol?



12.70 El telururo de cadmio es un material importante para las celdas solares. ***a***) ¿Cuál es la brecha entre bandas del CdTe? ***b***) ¿A qué longitud de onda correspondería la luz con fotones de esta energía? ***c***) Dibuje una línea vertical a esta longitud de onda en la figura que se presenta en el ejercicio 12.69, la cual muestra la luz que proviene del Sol como una función de la longitud de onda. ***d***) Con respecto al silicio, ¿absorbe el CdTe una parte grande o pequeña del espectro solar?

12.71 El semiconductor GaP tiene una brecha entre bandas de 2.2 eV. Los LED verdes están hechos con GaP puro. ¿Qué longitud de onda emite un LED hecho de GaP?

12.72 Los primeros LED estaban fabricados con GaAs, el cual tiene una brecha entre bandas de 1.43 eV. ¿Qué longitud de onda emite un LED hecho con GaAs? ¿A qué región del espectro electromagnético corresponde esta luz: a la luz UV, visible o IR?

12.73 El GaAs y el GaP (E_g = 2.26 eV) forman disoluciones sólidas que tienen la misma estructura cristalina que los materiales padre, con As y P distribuidos aleatoriamente a través del cristal. GaP_xAs_{1-x} existe para cualquier valor de x. Si suponemos que la brecha entre bandas varía linealmente con la composición entre $x = 0$ y $x = 1$, calcule la brecha entre bandas para $GaP_{0.5}As_{0.5}$. ¿A qué longitud de onda corresponde la luz?

12.74 Los diodos emisores de luz roja están hechos de disoluciones sólidas de GaAs y el GaP, GaP_xAs_{1-x} (véase el ejercicio 12.73). Los LED rojos originales emiten luz con una longitud de onda de 660 nm. Si suponemos que la brecha entre bandas varía linealmente con una composición entre $x = 0$ y $x = 1$, estime la composición (el valor de x) que se utiliza en estos LED?

SÓLIDOS POLIMÉRICOS (sección 12.8)

12.75 ¿Qué es un monómero? Escriba tres ejemplos de monómeros, tómelos de los ejemplos dados en este capítulo.

12.76 La fórmula molecular del *n*-decano es $CH_3(CH_2)_8CH_3$. El decano no se considera un polímero, mientras que el polietileno sí lo es. ¿Cuál es la diferencia?

12.77 Un éster es un compuesto formado por la reacción de condensación entre el ácido carboxílico y un alcohol. Lea el análisis de ésteres en la sección 24.4 y después presente un ejemplo de una reacción que forme un éster. ¿De qué manera se podría extender esta reacción para formar un polímero (un poliéster)?

12.78 Escriba una ecuación química para la formación de un polímero mediante la reacción de condensación de los monómeros ácido succínico ($HOOCCH_2CH_2COOH$) y etilendiamina ($H_2NCH_2CH_2NH_2$).

12.79 Represente la estructura de los monómeros que se utilizan para formar cada uno de los siguientes polímeros que se muestran en la tabla 12.5: ***a***) cloruro de polivinilo, ***b***) nailon 6.6, **c**) polietilentereftalato.

12.80 Escriba la ecuación química que representa la formación de: ***a***) policloropreno a partir del cloropreno (el policloropreno se utiliza en los sellos para el pavimento de carreteras, juntas de expansión, bandas transportadoras y fundas para alambres y cables);

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

Cloropreno

b) poliacrilonitrilo a partir del acrilonitrilo (el poliacrilonitrilo se utiliza en muebles para el hogar, hilos para artesanías, ropa y muchos otros artículos).

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}$$

Acrilonitrilo

12.81 El nailon Nomex®, un polímero de condensación, tiene la siguiente estructura:

$$\left[\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}NH{-}C_6H_4{-}NH \right]_n$$

Represente las estructuras de los dos monómeros que producen el Nomex®.

12.82 Las proteínas son polímeros formados mediante reacciones de condensación de aminoácidos, las cuales tienen la siguiente estructura general.

$$H{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}H$$

En esta estructura, R representa —H, —CH_3 u otro grupo de átomos. Represente la estructura general para un polímero poliaminoácido formado por la polimerización por condensación de la molécula que aquí se representa.

12.83 ¿Cuáles son las características que hacen flexible a un polímero? Explique cómo el entrecruzamiento afecta las propiedades químicas y físicas de un polímero.

12.84 ¿Cuáles son las características estructurales de las moléculas que ocasionan que el polietileno de alta densidad sea más denso que el polietileno de baja densidad?

12.85 ¿Siempre son adecuadas las propiedades de altas masas moleculares y el alto grado de cristalinidad de un polímero? Explique su respuesta.

12.86 Describa brevemente: ***a***) un elastómero, ***b***) un polímero termoplástico, ***c***) un polímero termoestable.

NANOMATERIALES (sección 12.9)

12.87 Explique por qué las "bandas" podrían no ser una descripción más precisa de los enlaces en un sólido cuando este tiene dimensiones nanoescalares.

12.88 El CdS tiene una brecha entre bandas de 2.4 eV. Si los cristales grandes de CdS se iluminan con luz ultravioleta, emiten luz con igual energía de brecha entre bandas. ***a***) ¿De qué color es la luz emitida? ***b***) ¿Serán capaces de emitir luz azul los puntos cuánticos de CdS de tamaño adecuado? ***c***) ¿Y qué pasa con la luz roja?

12.89 Verdadero o falso:

a) La brecha entre bandas de un semiconductor disminuye a medida que el tamaño de la partícula disminuye en el intervalo de 1 a 10 nm.

b) La luz que emite un semiconductor, producida por una estimulación exterior, es cada vez más grande en longitud de onda mientras el tamaño de la partícula del semiconductor disminuye.

12.90 Verdadero o falso:
Si se quiere que un semiconductor emita una luz azul, podría utilizarse un material que tiene una brecha entre bandas que corresponde a la energía de un fotón azul o podría utilizarse un material que tiene una brecha entre bandas más pequeño, pero formando una nanopartícula de tamaño adecuado del mismo material.

12.91 El oro adopta una estructura cúbica centrada en las caras que tiene una longitud de arista de la celda unitaria de 4.08 Å (figura 12.11). ¿Cuántos átomos de oro existen en una esfera que tiene un diámetro de 20 nm? Recuerde que el volumen de la esfera es $\frac{4}{3}\pi r^3$.

12.92 El telururo de cadmio, CdTe, toma la estructura de la blenda (figura 12.26), con una longitud de arista de la celda unitaria de 6.49 Å. Existen cuatro átomos de cadmio y cuatro de telurio por celda unitaria. ¿Cuántos átomos de cada tipo existen en un cristal cúbico con una longitud de arista de 5.00 nm?

EJERCICIOS ADICIONALES

[12.93] Una red tetragonal centrada en las caras no es una de las 14 redes tridimensionales. Demuestre que una celda unitaria tetragonal centrada en las caras se puede redefinir como una red tetragonal centrada en el cuerpo con una celda unitaria más pequeña.

12.94 El hierro puro cristaliza con una estructura cúbica centrada en el cuerpo, pero pequeñas cantidades de impurezas pueden estabilizar una estructura cúbica centrada en las caras. ¿Qué forma del hierro tiene una densidad mayor?

[12.95] La introducción de carbono en una red metálica generalmente produce una sustancia más dura, menos dúctil, con menor conductividad eléctrica y térmica. Explique por qué esto podría ser así.

12.96 Como se mencionó en la sección 12.3, el Ni_3Al se utiliza en las turbinas de los motores de aeronaves debido a su resistencia y baja densidad. El metal de níquel tiene una estructura cúbica compacta con una celda unitaria cúbica centrada en las caras, mientras que el Ni_3Al tiene la estructura cúbica ordenada que se muestra en la figura 12.17. La longitud de la arista de celda unitaria cúbica es 3.53 Å para el níquel y 3.56 Å para el Ni_3Al. Utilice estos datos para calcular y comparar las densidades de estos dos materiales.

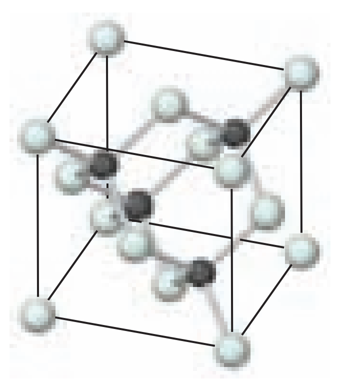
12.97 Para cada uno de los compuestos intermetálicos que se muestran en la figura 12.17, determine el número de cada tipo de átomo en la celda unitaria. ¿Sus respuestas corresponden a los índices esperados de las fórmulas empíricas: Ni_3Al, Nb_3Sn y $SmCo_5$?

12.98 ¿Qué tipo de red (cúbica primitiva, cúbica centrada en el cuerpo o cúbica centrada en las caras) tiene cada uno de los siguientes tipos de estructura: ***a***) CsCl, ***b***) Au, ***c***) NaCl, ***d***) Po, ***e***) ZnS?

12.99 El estaño existe en dos formas alotrópicas: el estaño gris tiene una estructura de diamante y el estaño blanco tiene una estructura de empaquetamiento compacto. Una de estas formas alotrópicas es un semiconductor con una brecha entre bandas pequeña, mientras que la otra es un metal. ¿Cuál es cuál? ¿Qué forma se esperaría que tuviera la distancia de enlace Sn—Sn más larga?

[12.100] La conductividad eléctrica del titanio es aproximadamente 2500 veces mayor que la del silicio. El titanio tiene una estructura con empaquetamiento compacto hexagonal y el silicio tiene la estructura del diamante. Explique cómo se relacionan las estructuras con las conductividades eléctricas relativas de los elementos.

12.101 El carburo de silicio, SiC, tiene la estructura tridimensional que se muestra en la figura.



a) Mencione otro compuesto que tenga la misma estructura. ***b***) ¿Es de esperar que el enlace en SiC sea predominantemente iónico, metálico o covalente? ***c***) ¿Cómo es que el enlace y la estructura del SiC conducen a su alta estabilidad térmica (a 2700 °C) y a una dureza excepcional?

[12.102] A diferencia de los metales, los semiconductores aumentan su conductividad a medida que se calientan (hasta cierto punto). Sugiera una explicación.

12.103 El teflón (Teflon®) es un polímero formado por la polimerización de $F_2C{=}CF_2$. Dibuje la estructura de una sección de este polímero. ¿Qué tipo de reacción de polimerización se requiere para formarlo?

12.104 Los enlaces o puentes de hidrógeno entre las cadenas de poliamida desempeñan un papel importante en la determinación de las propiedades de un nailon, como el nailon 6,6 (tabla 12.5). Represente las fórmulas estructurales para dos cadenas adyacentes de nailon 6,6 y muestre dónde podrían ocurrir las interacciones de enlace de hidrógeno entre ellos.

12.105 Explique por qué se pueden usar rayos X para medir distancias atómicas en los cristales, pero no es posible utilizar luz visible para tal objetivo.

12.106 En su estudio de difracción de rayos X, William y Lawrence Bragg determinaron que la relación entre la longitud de onda de la radiación (λ), el ángulo en el que la radiación es difractada (θ) y la distancia entre los planos de átomos en el cristal que causa la difracción (d) está dada por $n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$. Los rayos X provenientes de un tubo de cobre de rayos X que tienen una longitud de onda de 1.54 Å son difractados a un ángulo de 14.22 grados por silicio cristalino. Utilizando la ecuación de Bragg, calcule la distancia entre los planos de átomos responsables de la difracción en este cristal, suponiendo que $n = 1$ (difracción a primer orden).

12.107 El germanio tiene la misma estructura que el silicio, pero el tamaño de la celda unitaria es diferente porque los átomos de Ge y Si no son del mismo tamaño. Si se fuera a repetir el experimento descrito en el problema anterior, pero sustituyendo el cristal de Si con un cristal de Ge, ¿esperaría que los rayos X se difractaran a un ángulo, θ, mayor o menor?

[12.108] ***a***) La densidad del diamante [figura 12.30*a*)] es 3.5 g/cm^3 y la del grafito [figura 12.30*b*)] es 2.3 g/cm^3. Con base en la estructura del buckminsterfullereno (figura 12.47), ¿cómo sería su densidad respecto a esas otras formas del carbono? ***b***) Los estudios de difracción de rayos X de buckminsterfullereno muestran que tiene una red cúbica centrada en las caras de moléculas de C_{60}. La longitud de una arista de la celda unitaria es 14.2 Å. Calcule la densidad de buckminsterfullereno.

12.109 La banda de valencia de un semiconductor está formada por los orbitales moleculares de enlace, y la banda de conducción por los orbitales moleculares de antienlace. ***a***) Teniendo en cuenta este hecho, ¿se puede esperar que el dopaje de tipo n fortalezca o debilite los enlaces en un semiconductor? ***b***) ¿Se esperaría que el dopaje tipo p fortalezca o debilite los enlaces en un semiconductor?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

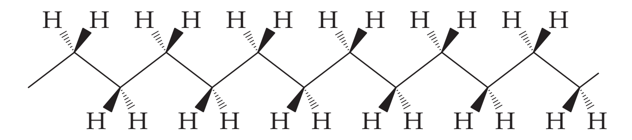
12.110 La escala de quilates que se utiliza para describir las aleaciones de oro se basa en porcentajes en masa. ***a***) Si una aleación que se forma es 50% mol de plata y 50% mol de oro, ¿cuál es el número de quilates de la aleación? Utilice la figura 12.18 para estimar el color de esta aleación. ***b***) Si se forma una aleación que es 50% mol de cobre y 50% mol de oro, ¿cuál es el número de quilates de la aleación? ¿Cuál es el color de esta aleación?

12.111 La espinela es un mineral que contiene 37.9% de Al, 17.1% de Mg y 45.0% O en masa, y tiene una densidad de 3.57 g/cm^3. La celda unitaria es cúbica con una longitud de arista de 8.09 Å. ¿Cuántos átomos de cada tipo se encuentran en la celda unitaria?

12.112 ***a***) ¿Cuáles son los ángulos de enlace C—C—C en el diamante? ***b***) ¿Cuáles son en el grafito?

[12.113] Mediante el empleo de los valores de entalpía de enlace que se presentan en la tabla 8.4, estime el cambio de entalpía molar que ocurre durante ***a***) la polimerización del etileno, ***b***) la formación de nailon 6,6, ***c***) la formación de polietilentereftalato (PET).

[12.114] Aunque el polietileno puede torcerse y darse vuelta de manera aleatoria, la forma más estable es lineal con el esqueleto de carbono orientado como se muestra en la siguiente figura:



Las cuñas continuas, en negrilla, en la figura indican enlaces con el carbono que salen del plano de la página; las cuñas punteadas indican enlaces que se encuentran detrás del plano de la página.

a) ¿Cuál es la hibridación de los orbitales en cada átomo de carbono? ¿Qué ángulos se esperarían entre los enlaces?

b) Ahora imagine que el polímero es polipropileno en lugar de polietileno. Dibuje las estructuras para el polipropileno en las que **i.** todos los grupos CH_3 se encuentren en el mismo lado del plano del papel (a esta forma se le llama polipropileno isotáctico); **ii.** los grupos CH_3 se encuentren en lados alternados del plano (polipropileno sindiotáctico); o **iii.** los grupos CH_3 estén distribuidos de manera aleatoria en ambos lados (polipropileno atáctico). ¿Cuál de estas formas esperaría que tuviera la cristalinidad y el punto de fusión más elevados, y cuál los más bajos? Explique en términos de interacciones moleculares y de formas moleculares.

c) Las fibras de polipropileno se utilizan en la ropa atlética. Se dice que el producto es superior a la ropa de poliéster o algodón en la extracción de la humedad del cuerpo a través de la tela al exterior. Explique la diferencia entre el polipropileno y el poliéster o el algodón (los cuales tienen muchos grupos —OH a lo largo de la cadena molecular), en términos de las interacciones intermoleculares con el agua.

12.115 ***a***) En el cloruro de polivinilo que se presenta en la tabla 12.5, ¿cuáles enlaces tienen la entalpía de enlace promedio más baja? ***b***) Cuando se calienta y se sujeta a alta presión, el cloruro de polivinilo se convierte en diamante. Durante esta transformación, ¿cuáles enlaces tienen mayor probabilidad de romperse primero? **c**) Utilizando los valores de la entalpía de enlace promedio de la tabla 8.4, calcule el cambio de entalpía general para convertir PVC a diamante.

[12.116] El silicio tiene una estructura de diamante [figura 12.30*a*)] con ocho átomos y una longitud de arista de 5.43 Å por celda unitaria. ***a***) ¿Cuántos átomos de silicio hay en 1 cm^3 de material? ***b***) Suponga que dopa una muestra de silicio de 1 cm^3 con 1 ppm de fósforo, lo que aumentará su conductividad por un factor de un millón. ¿Cuántos miligramos de fósforo se requieren?

12.117 El KCl tiene la misma estructura que el NaCl. La longitud de la arista de la celda unitaria es 6.28 Å. La densidad del KCl es 1.984 g/cm^3 y su masa fórmula es 74.55 uma. Con esta información, calcule el número de Avogadro.

12.118 Consulte el diámetro de un átomo de silicio en Å. La longitud del canal en un chip de procesador Pentium 4 es de 65 nm de largo. ¿Cuántos átomos de silicio corresponden a esta longitud?

A CONTINUACIÓN...

13.1 EL PROCESO DE DISOLUCIÓN
Analizaremos lo que ocurre a nivel molecular cuando una sustancia se disuelve, poniendo particular atención al papel de las *fuerzas intermoleculares*. Dos aspectos importantes del proceso de disolución son la tendencia natural de las partículas para mezclarse y los cambios de *energía*.

13.2 DISOLUCIONES SATURADAS Y SOLUBILIDAD
Veremos que cuando una *disolución saturada* está en contacto con un soluto no disuelto, los solutos disueltos y los no disueltos se encuentran en *equilibrio*. La cantidad de soluto en una disolución saturada define la *solubilidad* del soluto, es decir, el grado en que se disuelve en un disolvente dado.

13.3 FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD
En seguida se considerarán los principales factores que afectan la solubilidad. La naturaleza del soluto y del disolvente determina los tipos de fuerzas intermoleculares entre el soluto y las partículas del disolvente, e influye fuertemente en la solubilidad. La temperatura también influye en la solubilidad: la mayoría de los sólidos son más solubles en agua a temperaturas elevadas, mientras que los gases son menos solubles en agua a temperaturas altas. La solubilidad de los gases se incrementa cuando la presión aumenta.



UNA PLAYA TROPICAL. El agua del océano es una disolución acuosa compleja compuesta por muchas sustancias disueltas, de las cuales el cloruro de sodio es el de concentración más elevada. *Dana Edmunds/PacificStock.com*

13.4 CÓMO SE EXPRESA LA CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN
Examinaremos varias formas comunes de expresar la concentración, incluyendo la *fracción molar*, la *molaridad* y la *molalidad*.

13.5 PROPIEDADES COLIGATIVAS
Veremos que algunas propiedades físicas de las disoluciones solo dependen de la concentración y no de la identidad del soluto. Estas *propiedades coligativas* incluyen el grado en que el soluto disminuye la presión de vapor, aumenta el punto de ebullición y disminuye el punto de congelación del disolvente. La *presión osmótica* de una disolución también es una propiedad coligativa.

13.6 COLOIDES
El capítulo concluye con el estudio de los *coloides*, mezclas que no son verdaderas disoluciones pero que consisten en un fase tipo soluto (la fase de dispersión) y una fase tipo disolvente (el medio de dispersión). La fase dispersada consiste en partículas más grandes que los tamaños moleculares comunes.

PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES

EN LOS CAPÍTULOS 10, 11 Y 12, se exploraron las propiedades de los gases, líquidos y sólidos. La mayor parte del análisis se enfocó en las sustancias puras. Sin embargo, la materia que encontramos en nuestra vida diaria, como el aire, el agua de mar y la arena, generalmente está formada por mezclas. En este capítulo se estudiarán las mezclas homogéneas.

Como se observó en capítulos anteriores, las mezclas homogéneas se conocen como *disoluciones*. ∞ (Secciones 1.2 y 4.1)

Cuando se piensa en disoluciones, por lo general se piensa en líquidos, como una disolución de sal en agua, similar al agua de mar que aparece en la fotografía de inicio de este capítulo. Sin embargo, las disoluciones también pueden ser sólidas o gaseosas. Por ejemplo, la plata fina es una mezcla homogénea de aproximadamente 7% de cobre en plata, por lo que es una disolución sólida. El aire que se respira es una mezcla homogénea de varios gases, por lo que el aire es una disolución gaseosa. Las disoluciones líquidas son las más comunes. En el presente capítulo nos concentraremos en estas.

Cada sustancia en una disolución se conoce como un *componente* de la disolución. Como se vio en el capítulo 4, normalmente el *disolvente* es el componente presente en mayor cantidad, y los otros componentes se conocen como *solutos*. En este capítulo compararemos las propiedades físicas de las disoluciones con las propiedades de los componentes en su forma pura. En particular, nos ocuparemos de las *disoluciones acuosas*, las cuales contienen agua como el disolvente, y un gas, líquido o sólido como soluto.

13.1 EL PROCESO DE DISOLUCIÓN

Una disolución se forma cuando una sustancia se dispersa de manera uniforme a través de otra. La capacidad de las sustancias para formar disoluciones depende de dos factores: **1.** la tendencia natural de las sustancias para mezclarse y dispersarse en grandes volúmenes cuando no tienen alguna restricción, y **2.** los tipos de interacciones intermoleculares implicadas en el proceso de disolución.

Tendencia natural hacia el mezclado

Suponga que se tiene $O_2(g)$ y $Ar(g)$ separados por una barrera, como en la ▼ **FIGURA 13.1**. Si se elimina la barrera, los gases se mezclan para formar una disolución. Las moléculas experimentan pocas interacciones intermoleculares, así que se comportan como partículas de un gas ideal. Como resultado, su movimiento molecular hace que se dispersen a través del volumen mayor, y así se forma una disolución gaseosa.

El mezclado de los gases es un proceso *espontáneo*, lo que significa que ocurre por sí mismo sin adición de energía externa al sistema. El grado de dispersión de las moléculas y sus energías cinéticas asociadas está relacionado con una cantidad termodinámica llamada *entropía*. En el capítulo 19 se examinarán los procesos espontáneos y la entropía. Para el análisis de disoluciones, basta con reconocer que el mezclado que ocurre cuando se forma la disolución está asociado con un incremento de entropía. Más aún, es el balance de las tendencias de los sistemas a elevar su entropía y a disminuir su energía (o entalpía) lo que determina si un proceso es espontáneo. Así, la *formación de disoluciones se ve favorecida por el aumento en la entropía que acompaña al mezclado.*

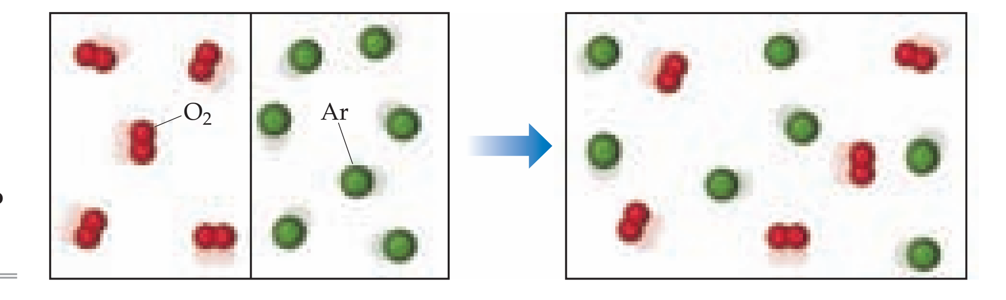
Cuando se conjuntan moléculas de diferentes tipos, la mezcla sucede espontáneamente, a menos que las moléculas sean retenidas por intensas fuerzas intermoleculares o por barreras físicas. Así, los gases se mezclan espontáneamente a menos que las paredes de sus recipientes lo impidan, ya que las fuerzas intermoleculares en los gases son muy débiles como para retener a las moléculas. Sin embargo, cuando el disolvente o el soluto es un sólido o un líquido, las fuerzas intermoleculares son importantes para determinar si se forma o no una disolución. Por ejemplo, no obstante que los enlaces iónicos mantienen juntos a los iones sodio y cloruro en el cloruro de sodio líquido (Sección 8.2), el sólido se disuelve en agua debido a la intensa compensación de las fuerzas atractivas entre los iones y las moléculas de agua. Sin embargo, el cloruro de sodio no se disuelve en gasolina, ya que son muy débiles las fuerzas intermoleculares entre los iones y las moléculas de gasolina.


PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son las dos cantidades termodinámicas que determinan si un proceso es espontáneo?

Efecto de las fuerzas intermoleculares en la formación de la disolución

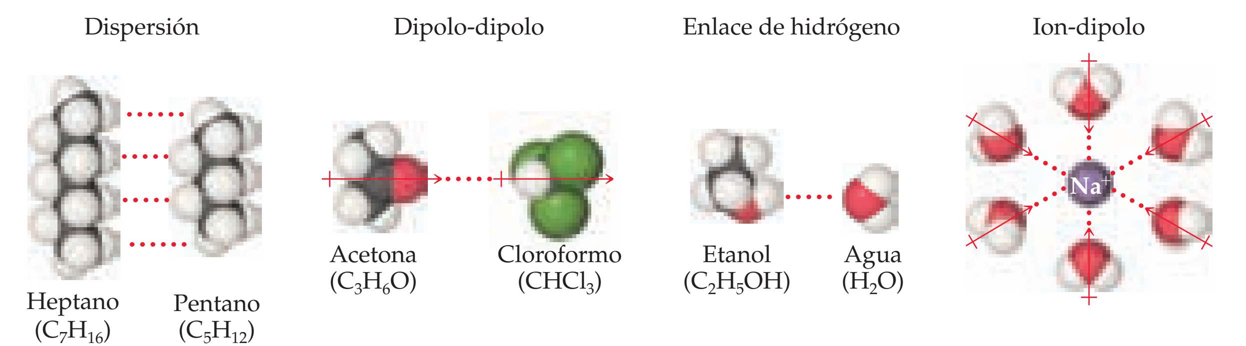
Cualquiera de los tipos de fuerzas intermoleculares analizados en el capítulo 11 puede operar entre las partículas del soluto y del disolvente en una disolución. Estas fuerzas se resumen en la ► **FIGURA 13.2**. Por ejemplo, las fuerzas de dispersión dominan cuando una sustancia no polar, como el C_7H_{16}, se disuelve en otra, como el C_5H_{12}, y las fuerzas ion-dipolo dominan en disoluciones de sustancias iónicas en agua.



► **FIGURA 13.1 Mezclado espontáneo de dos gases para formar una mezcla homogénea (disolución).**

IMAGINE

¿Por qué el átomo de oxígeno en el H_2O apunta hacia el Na^+ en la interacción ion-dipolo?



▲ **FIGURA 13.2 Interacciones intermoleculares implicadas en disoluciones.**

En la formación de las disoluciones están implicados tres tipos de interacciones intermoleculares:

1. Deben superarse las interacciones *soluto-soluto* entre las partículas del soluto, para así dispersar las partículas de este a través del disolvente.
2. Se deben vencer las interacciones *disolvente-disolvente* entre las partículas del disolvente, para así acomodar las partículas del soluto en el disolvente.
3. Las interacciones *disolvente-soluto* entre las partículas del disolvente y del soluto ocurren conforme se mezclan las partículas.

El grado en que una sustancia es capaz de disolverse en otra depende de las magnitudes relativas de estos tres tipos de interacciones. Las disoluciones se forman cuando las magnitudes de las interacciones disolvente-soluto son comparables o mayores que las interacciones soluto-soluto y disolvente-disolvente. Por ejemplo, el heptano (C_7H_{16}) y el pentano (C_5H_{12}) se disuelven entre sí en todas las proporciones. Para este análisis, y de manera arbitraria, sean el heptano y el pentano, el disolvente y el soluto, respectivamente. Ambas sustancias son no polares y las magnitudes de las interacciones disolvente-soluto (fuerzas atractivas de dispersión) son comparables a las interacciones soluto-soluto y disolvente-disolvente. Así, no existen fuerzas que impidan el mezclado, y la tendencia a mezclarse (incremento de entropía) hace que la disolución se forme espontáneamente.

El NaCl sólido se disuelve rápidamente en agua porque las interacciones atractivas disolvente-soluto entre las moléculas polares de H_2O y los iones son lo suficientemente intensas para superar las interacciones atractivas soluto-soluto entre los iones en el NaCl(*s*) y las interacciones atractivas disolvente-disolvente entre las moléculas de H_2O. Cuando se agrega NaCl al agua (▶ **FIGURA 13.3**), las moléculas de agua se orientan a sí mismas sobre la superficie de los cristales de NaCl, con el extremo positivo del dipolo de agua orientado hacia los iones Cl^- y el extremo negativo orientado hacia los iones Na^+. Estas atracciones ion-dipolo son lo suficientemente intensas para arrancar a los iones superficiales del sólido, superando así a las interacciones soluto-soluto. Para que el sólido se disuelva, también deben vencerse algunas interacciones disolvente-disolvente para hacer espacio a los iones y permitirles "acomodarse" entre las moléculas de agua.

Una vez separados del sólido, los iones Na^+ y Cl^- son rodeados por moléculas de agua. Estas interacciones entre moléculas de soluto y moléculas de disolvente se conocen como **solvatación**. Cuando el disolvente es agua, las interacciones también se conocen como **hidratación**.

 PIÉNSELO UN POCO

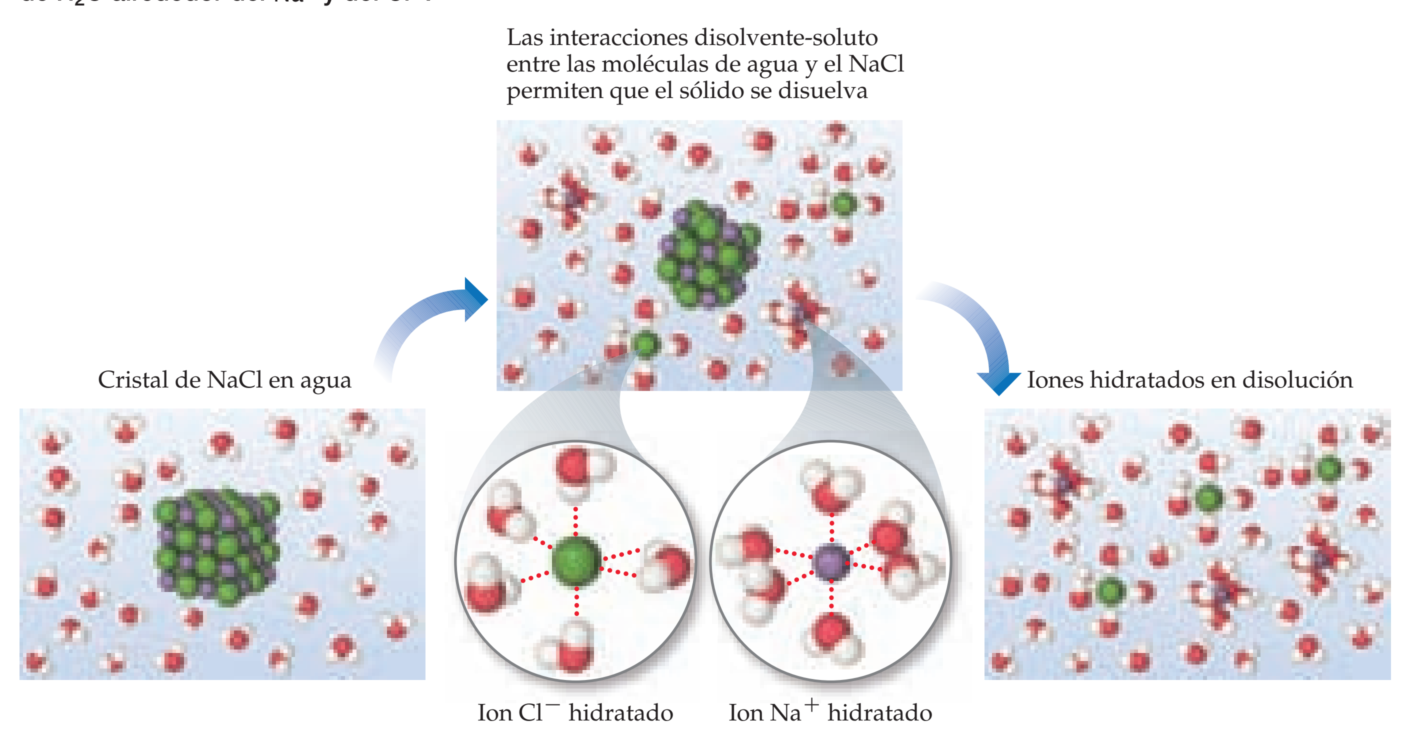
¿Por qué el NaCl no se disuelve en disolventes no polares como el hexano, C_6H_{14}?

Cambios de energía en la formación de disoluciones

Por lo regular, los procesos de disolución van acompañados por cambios en la entalpía. Por ejemplo, cuando el NaCl se disuelve en agua, el proceso es ligeramente endotérmico, $\Delta H_{disoln} = 3.9$ kJ/mol. Puede emplearse la ley de Hess para analizar cómo las interacciones soluto-soluto, disolvente-disolvente y soluto-disolvente influyen en la entalpía de la disolución. (Sección 5.6)

IMAGINE

¿Cómo difieren entre sí las orientaciones de las moléculas de H_2O alrededor del Na^+ y del Cl^-?



▲ **FIGURA 13.3 Disolución de un sólido iónico en agua.**

Puede considerarse que el proceso de formación de una disolución se conforma por tres partes, cada una con un cambio de entalpía asociado: las partículas del soluto se separan entre sí (ΔH_{soluto}), las partículas del disolvente se apartan una de otra (ΔH_{disolv}) y las partículas del soluto y del disolvente se mezclan (ΔH_{mezcla}). El cambio de entalpía total, ΔH_{disoln}, es

$$\Delta H_{disoln} = \Delta H_{soluto} + \Delta H_{disolv} + \Delta H_{mezcla} \quad [13.1]$$

La separación de las partículas del soluto requiere una adición de energía para superar sus interacciones de atracción. Por lo tanto, el proceso es endotérmico ($\Delta H_{soluto} > 0$). De manera similar, la separación de las moléculas del disolvente para dar cabida al soluto también requiere energía ($\Delta H_{disolv} > 0$). El tercer componente, que surge de las interacciones de atracción entre las partículas del soluto y las partículas del disolvente siempre es exotérmico ($\Delta H_{mezcla} < 0$).

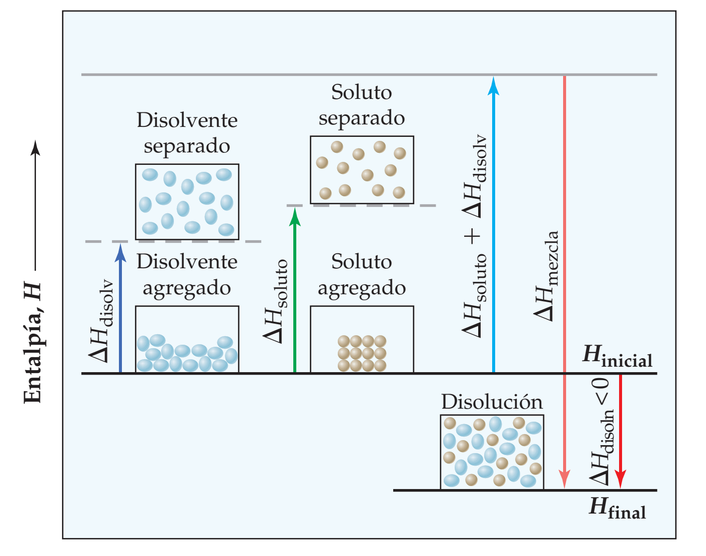
Como se aprecia en la ► **FIGURA 13.4**, los tres términos de entalpía de la ecuación 13.1 pueden sumarse, lo que da como resultado un valor positivo o uno negativo. Así, la formación de una disolución puede ser exotérmica o endotérmica. Por ejemplo, cuando el sulfato de magnesio ($MgSO_4$) se agrega al agua, el proceso de formación de la disolución es exotérmico: $\Delta H_{disoln} = -91.2$ kJ/mol. En cambio, la disolución de nitrato de amonio (NH_4NO_3) es endotérmica: $\Delta H_{disoln} = 26.4$ kJ/mol. Estas sales particulares son los principales componentes en las compresas calientes y de hielo que se utilizan para tratar las lesiones de los deportistas (► **FIGURA 13.5**). Las compresas consisten en una bolsa de agua y la sal sólida sellada, $MgSO_4(s)$ para las compresas calientes y $NH_4NO_3(s)$ para las compresas frías. Cuando se aprieta la compresa, se rompe el sello que separa al sólido del agua y se forma una disolución, la cual aumenta o disminuye la temperatura.

El cambio de entalpía de un proceso puede darnos información acerca del avance del proceso. ∞ (Sección 5.4) Los procesos exotérmicos tienden a suceder espontáneamente. Por otra parte, si ΔH_{disoln} es muy endotérmico, entonces el soluto no podría disolverse de manera significativa en el disolvente seleccionado. Así, para que se formen las disoluciones, la interacción disolvente-soluto debe ser lo suficientemente fuerte para que ΔH_{mezcla} sea com-

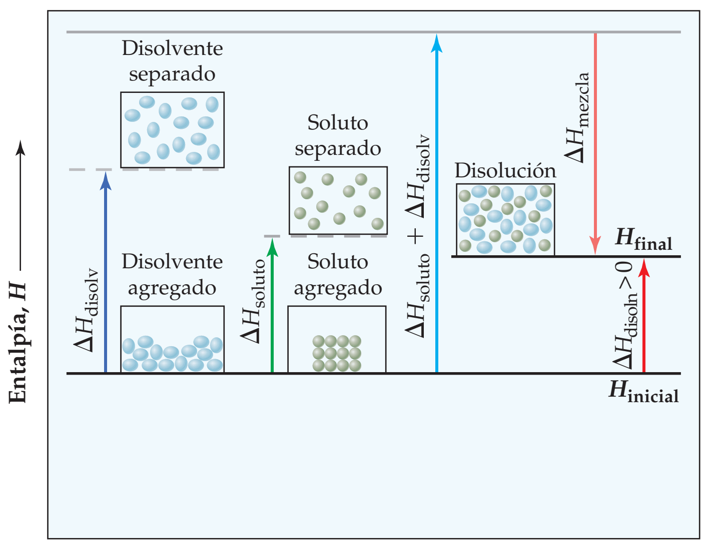


IMAGINE

¿Qué comparación existe entre la magnitud de ΔH_{mezcla} con la magnitud de $\Delta H_{soluto} + \Delta H_{disolv}$ para el proceso exotérmico de formación de la disolución?



Proceso exotérmico de formación de una disolución



Proceso endotérmico de formación de una disolución

▲ **FIGURA 13.4** **Cambios de entalpía que acompañan al proceso de disolución.**

parable en magnitud con $\Delta H_{soluto} + \Delta H_{disolv}$. Este hecho explica por qué los solutos iónicos no se disuelven en disolventes no polares. Las moléculas de los disolventes no polares solo experimentan débiles interacciones de atracción con los iones, las cuales no compensan las energías necesarias para separar los iones entre sí.

Mediante un razonamiento similar, sabemos que un soluto líquido polar, como el agua, no se disuelve en un disolvente líquido no polar, como el octano (C_8H_{18}). Las moléculas de agua experimentan entre sí fuertes interacciones por enlaces de hidrógeno. (Sección 11.2) Estas fuerzas de atracción deben superarse para que las moléculas de agua se dispersen en el disolvente octano. La energía necesaria para separar las moléculas de H_2O no se obtiene de la energía debida a las interacciones atractivas entre las moléculas de H_2O y de C_8H_{18}.



▲ **FIGURA 13.5** **Compresa de hielo instantáneo de nitrato de amonio.**



PIÉNSELO UN POCO

Indique si los siguientes procesos son exotérmicos o endotérmicos:

a) el rompimiento de las interacciones disolvente-disolvente para formar partículas separadas;

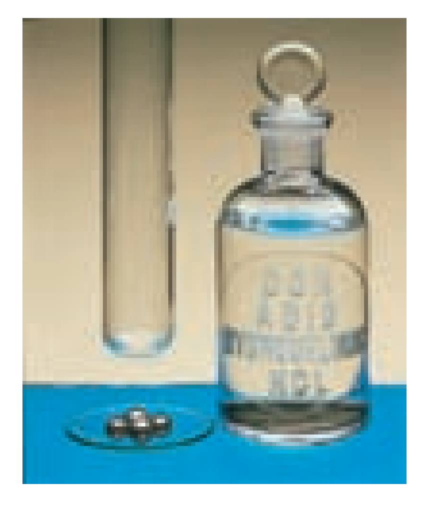
b. la formación de las interacciones disolvente-soluto a partir de partículas separadas.

Formación de disoluciones y reacciones químicas

Al analizar las disoluciones, debe tenerse cuidado de distinguir el proceso físico del proceso de la formación de disoluciones a partir de las reacciones químicas que dan lugar a una disolución. Por ejemplo, el níquel metálico se disuelve en contacto con una disolución de ácido clorhídrico porque ocurre la siguiente reacción:

$$Ni(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow NiCl_2(ac) + H_2(g) \qquad [13.2]$$

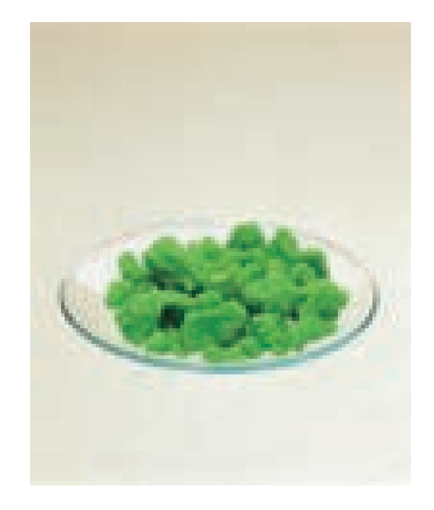
En este ejemplo, la disolución resultante no es la del Ni metálico sino la de su sal, $NiCl_2$. Si la disolución se evapora a sequedad, se recupera $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O(s)$ (▶ **FIGURA 13.6**). Por otra parte, cuando se disuelve NaCl(*s*) en agua, no ocurre reacción química alguna. Si la disolución se evapora a sequedad, se recupera NaCl. En este capítulo tratamos las disoluciones a partir de las cuales se puede recuperar el soluto intacto de la disolución.



Níquel metálico y ácido clorhídrico



El níquel reacciona con el ácido clorhídrico, formando $NiCl_2(ac)$ y $H_2(g)$. La disolución es de $NiCl_2$, no de Ni metálico



El $NiCl_2 \cdot 6H_2O(s)$ permanece cuando el disolvente se evaporó

▲ **FIGURA 13.6 La reacción entre níquel metálico y ácido clorhídrico *no* es una disolución simple.**

UNA MIRADA DE CERCA

HIDRATOS

Con frecuencia quedan iones hidratados en las sales cristalinas que se obtienen por la evaporación del agua de disoluciones acuosas. Ejemplos comunes incluyen $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ [cloruro de hierro(III) hexahidratado] y $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ [sulfato de cobre(II) pentahidratado]. El $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ consiste en iones $Fe(H_2O)_6{}^{3+}$ y Cl^-; el $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ consiste en iones $Cu(H_2O)_4{}^{2+}$ y $SO_4(H_2O)^{2-}$. Las moléculas de agua también pueden ocupar posiciones de la red cristalina que no están específicamente asociadas con un catión o con un anión. El $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (cloruro de bario dihidratado) es un ejemplo. Los compuestos como el $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, los cuales contienen una sal y agua combinadas en proporciones definidas, se conocen como *hidratos*. El agua asociada con ellos se conoce como *agua de hidratación*. La ▶ **FIGURA 13.7** muestra un hidrato y la correspondiente sustancia anhidra (libre de agua).

EJERCICIO RELACIONADO: 13.4



$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $CuSO_4$

▲ **FIGURA 13.7 Un hidrato y su sal anhidra.** La sal anhidra es la sustancia blanca que se vuelve azul al adicionarle agua.

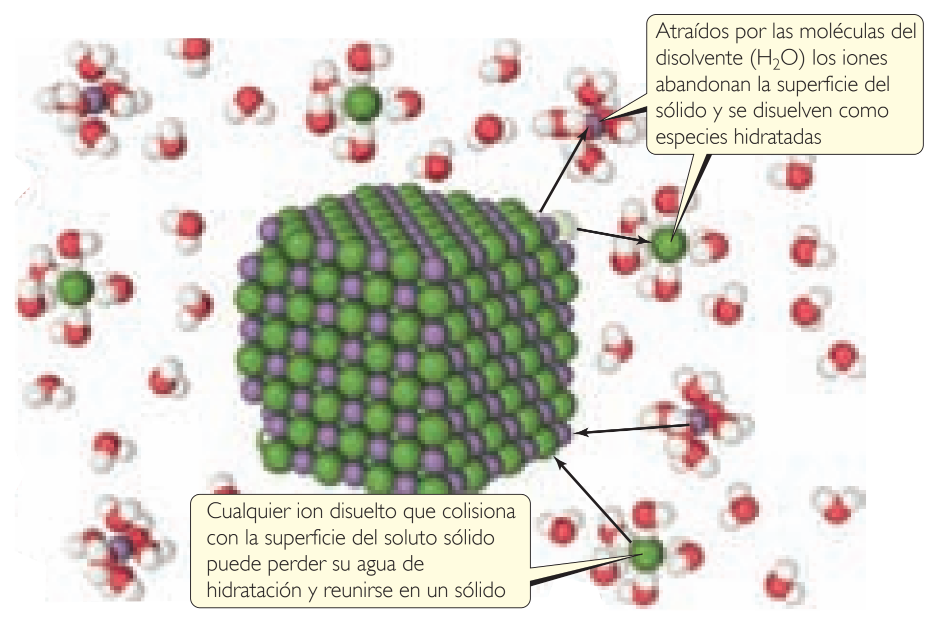
13.2 DISOLUCIONES SATURADAS Y SOLUBILIDAD

Cuando un soluto sólido empieza a disolverse en un disolvente, aumenta la concentración de las partículas del soluto en la disolución, incrementando las posibilidades de que algunas partículas de soluto choquen con la superficie del sólido y vuelvan a unirse a este. Dicho proceso, que es el opuesto al proceso de disolución, se conoce como **cristalización**. Así, ocurren dos procesos opuestos en una disolución en contacto con soluto no disuelto. Esta situación se representa en una ecuación química con dos medias flechas

$$\text{Soluto} + \text{disolvente} \underset{\text{cristaliza}}{\overset{\text{disuelve}}{\rightleftharpoons}} \text{disolución} \qquad [13.3]$$

IMAGINE

¿Cuáles son los dos procesos representados en esta figura? ¿Cuáles son sus velocidades relativas en equilibrio?



▲ **FIGURA 13.8 Equilibrio dinámico en una disolución saturada con exceso de soluto iónico.**

Cuando las velocidades de estos procesos opuestos se igualan, se establece un *equilibrio dinámico* y ya no existe un aumento posterior en la cantidad de soluto en la disolución (▲ **FIGURA 13.8**).

Una disolución que se encuentra en equilibrio con el soluto no disuelto está **saturada**. Si se agrega más soluto a una disolución saturada, este no se disolverá. La cantidad de soluto necesaria para formar una disolución saturada en una cantidad dada de disolvente se conoce como la **solubilidad** de dicho soluto. Es decir, *la solubilidad es la cantidad máxima de soluto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica, considerando que hay soluto en exceso presente*. Por ejemplo, la solubilidad del NaCl en agua a 0 °C es de 35.7 g por 100 mL de agua. Esta es la cantidad máxima de NaCl que se puede disolver en agua para dar una disolución estable, en equilibrio a esa temperatura.

Si disolvemos menos soluto que el necesario para formar una disolución saturada, la disolución será **insaturada**. Así, una disolución que contiene 10.0 g de NaCl por 100 mL de agua a 0 °C está insaturada porque tiene la capacidad de disolver más soluto.

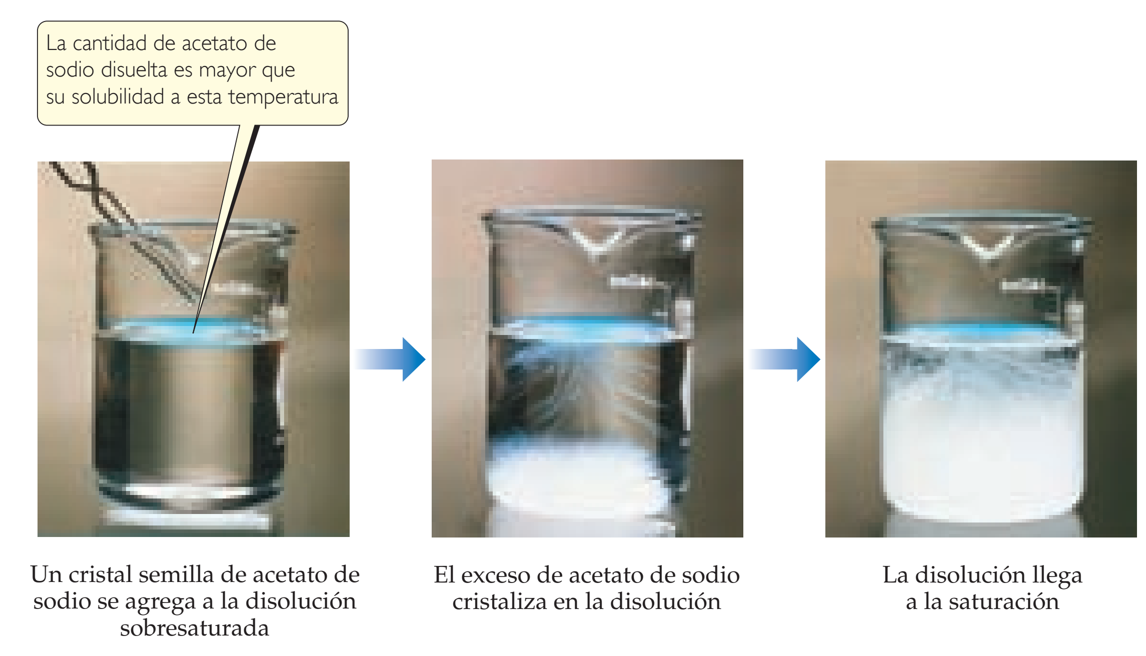
En condiciones adecuadas, es posible formar disoluciones que contengan una mayor cantidad de soluto que el necesario para formar una disolución saturada. Tales disoluciones están **sobresaturadas**. Por ejemplo, cuando una disolución saturada de acetato de sodio se prepara a una temperatura elevada y después se enfría lentamente, todo el soluto puede permanecer disuelto aun cuando la solubilidad disminuye conforme desciende la temperatura. Debido a que el soluto en una disolución sobresaturada está presente en una concentración más elevada que la concentración de equilibrio, las disoluciones sobresaturadas son inestables. Sin embargo, para que haya cristalización, las partículas del soluto deben acomodarse de manera adecuada para formar cristales. La adición de un pequeño cristal del soluto (un cristal semilla) aporta una plantilla para la cristalización del soluto en exceso, lo que conduce a una disolución saturada en contacto con el sólido en exceso (► **FIGURA 13.9**).


PIÉNSELO UN POCO

¿Qué ocurre si a una disolución saturada se le agrega soluto?

IMAGINE

En la fotografía, ¿cuál es la evidencia de que la disolución de la izquierda sea sobresaturada?



▲ **FIGURA 13.9 Precipitación de una disolución de acetato de sodio sobresaturada.** La disolución a la izquierda se formó disolviendo 170 g de la sal en 100 mL de agua a 100 °C, y entonces lentamente se enfrió a 20 °C. Ya que la solubilidad del acetato de sodio en agua a 20 °C es de 46 g por 100 mL, la disolución es sobresaturada. La adición de un cristal de acetato de sodio provoca que cristalice el exceso de soluto de la disolución.

13.3 FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD

El grado en que una sustancia se disuelve en otra depende de la naturaleza de ambas sustancias. (Sección 13.1) También depende de la temperatura y, al menos en el caso de los gases, de la presión.

Interacciones soluto-disolvente

TABLA 13.1 • Solubilidades de gases en agua a 20 °C, con una presión del gas de 1 atm

Gas	Solubilidad (*M*)
N_2	0.69×10^{-3}
CO	1.04×10^{-3}
O_2	1.38×10^{-3}
Ar	1.50×10^{-3}
Kr	2.79×10^{-3}

La tendencia natural de las sustancias para mezclarse y las diversas interacciones entre las partículas de soluto y de disolvente están implicadas en la determinación de las solubilidades. Sin embargo, se puede comprender mejor el proceso al enfocarse en la interacción entre el soluto y el disolvente. Por ejemplo, los datos en la ◄ **TABLA 13.1** indican que las solubilidades de varios gases simples en agua aumentan conforme crecen la masa molecular y/o la polaridad. Las fuerzas atractivas entre las moléculas del gas y las moléculas del disolvente son principalmente fuerzas de dispersión, las cuales aumentan cuando se incrementan el tamaño y la masa molecular. (Sección 11.2) Así, los datos indican que las solubilidades de los gases en agua aumentan conforme crece la atracción entre el soluto (gas) y el disolvente (agua). En general, cuando otros factores de los que depende la solubilidad son comparables, *cuanto más intensas sean las atracciones entre las moléculas del soluto y del disolvente, mayor será la solubilidad del soluto en ese disolvente.*

Debido a las atracciones favorables dipolo-dipolo entre las moléculas del disolvente y las moléculas del soluto, *los líquidos polares tienden a disolverse en disolventes polares*. El agua es polar y también tiene la capacidad de formar enlaces de hidrógeno. (Sección 11.2) Así, las moléculas polares, especialmente aquellas que pueden formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua, tienden a ser solubles en agua. Por ejemplo, la acetona, una molécula polar con la fórmula estructural que se presenta en el margen, se mezcla en todas las proporciones con el agua. La acetona tiene un enlace fuertemente polar C═O y pares de electrones no enlazantes en el átomo de O que pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua.

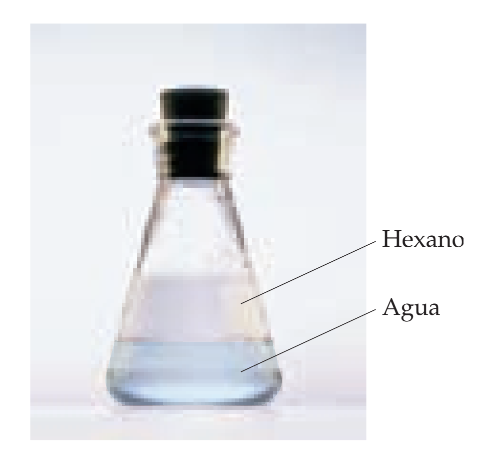


:O:
‖
CH_3CCH_3

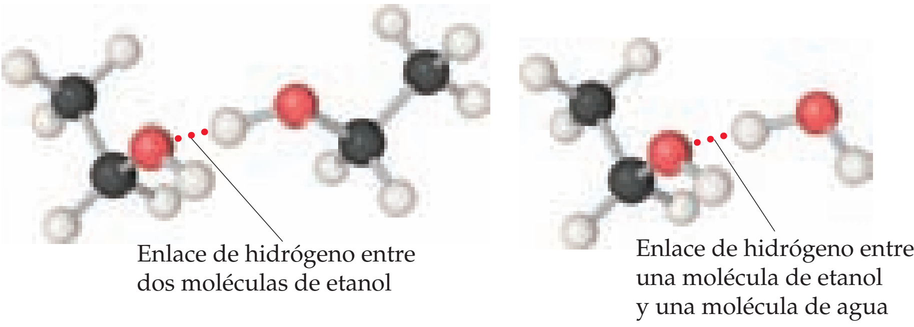
Acetona

Los pares de líquidos, como la acetona y el agua, que se mezclan en todas las proporciones son **miscibles**, mientras que aquellos que no se disuelven entre sí son **inmiscibles**. La gasolina, que es una mezcla de hidrocarburos, es inmiscible con el agua. Los hidrocarburos son sustancias no polares debido a varios factores: los enlaces C—C son no polares, los enlaces C—H casi no son polares y las moléculas son lo suficientemente simétricas para cancelar gran parte de los débiles dipolos de enlace C—H. La atracción entre las moléculas polares de agua y las moléculas no polares de los hidrocarburos no es lo suficientemente fuerte para permitir la formación de una disolución. *Los líquidos no polares tienden a ser insolubles en líquidos polares*, como se muestra en la ▶ **FIGURA 13.10** para el hexano (C_6H_{14}) y el agua.

Muchos compuestos orgánicos tienen grupos polares asociados a una estructura no polar de carbono y de átomos de hidrógeno. Por ejemplo, la serie de compuestos orgánicos en la ▼ **TABLA 13.2** contienen el grupo OH polar. Los compuestos orgánicos con esta característica molecular se conocen como *alcoholes*. El enlace O—H puede formar enlaces de hidrógeno. Por ejemplo, las moléculas de etanol (CH_3CH_2OH) son capaces de formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua y también entre sí (▼ **FIGURA 13.11**). Como resultado, las fuerzas soluto-soluto, disolvente-disolvente y soluto-disolvente no son muy distintas en una mezcla de CH_3CH_2OH y H_2O. Cuando las moléculas se mezclan, no hay cambios importantes en su ambiente. Por lo tanto, el aumento en entropía cuando los componentes se mezclan desempeña un papel importante en la formación de la disolución, y el etanol es completamente miscible con el agua.



▲ **FIGURA 13.10 El hexano es inmiscible con el agua.** El hexano es la capa superior porque es menos denso que el agua.



▲ **FIGURA 13.11 Enlace de hidrógeno que implica grupos OH.**

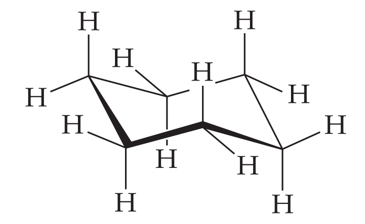
En la tabla 13.2 se observa que el número de átomos de carbono en un alcohol afecta su solubilidad en agua. Conforme este número aumenta, el grupo polar OH se vuelve una parte cada vez más pequeña de la molécula, y esta se comporta más como un hidrocarburo. La solubilidad del alcohol en agua disminuye de igual forma. Por otra parte, la solubilidad del alcohol en un disolvente no polar como el hexano (C_6H_{14}) aumenta conforme se incrementa la longitud de la cadena del hidrocarburo.

Una forma de mejorar la solubilidad de una sustancia en agua es aumentar el número de grupos polares que contiene la sustancia. Por ejemplo, al aumentar el número de grupos OH en un soluto se incrementa la cantidad de enlaces de hidrógeno entre el soluto y el agua, y por lo tanto, aumenta la solubilidad. La glucosa ($C_6H_{12}O_6$, ▶ **FIGURA 13.12**) tiene cinco grupos OH en una estructura de seis carbonos, lo que hace que la molécula sea muy soluble en agua (83 g se disuelven en 100 mL de agua a 17.5 °C).

TABLA 13.2 • Solubilidades de algunos alcoholes en agua y en hexano*

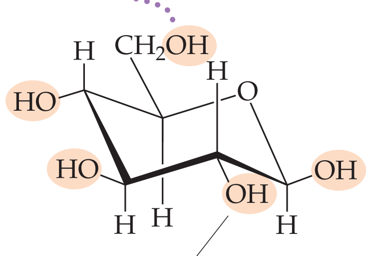
Alcohol	Solubilidad en H_2O	Solubilidad en C_6H_{14}
CH_3OH (metanol)	∞	0.12
CH_3CH_2OH (etanol)	∞	∞
$CH_3CH_2CH_2OH$ (propanol)	∞	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (butanol)	0.11	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (pentanol)	0.030	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (hexanol)	0.0058	∞

*Expresadas en moles de alcohol/100 g de disolvente a 20 °C. El símbolo de infinito (∞) indica que el alcohol es completamente miscible con el disolvente.



El ciclohexano, C_6H_{12}, el cual no tiene grupos OH polares, es esencialmente insoluble en agua

Los grupos OH permiten mejorar la solubilidad acuosa debido a su capacidad de formar enlaces de hidrógeno con el H_2O.



Sitios de enlaces de hidrógeno

La glucosa, $C_6H_{12}O_6$, tiene cinco grupos OH y es altamente soluble en agua

▲ **FIGURA 13.12 Estructura y solubilidad.**

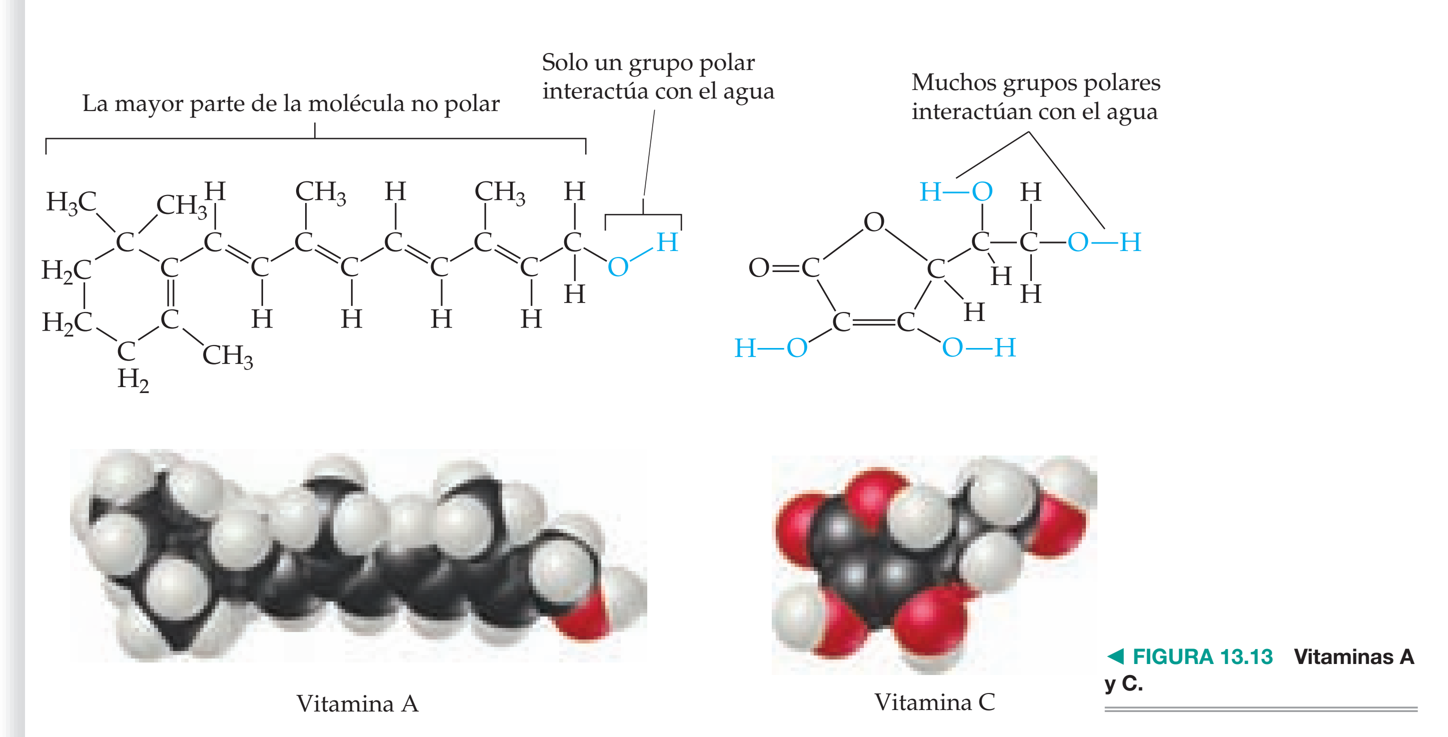
LA QUÍMICA Y LA VIDA

VITAMINAS SOLUBLES EN GRASAS Y EN AGUA

Las vitaminas tienen estructuras químicas únicas que afectan su solubilidad en diferentes partes del cuerpo humano. Por ejemplo, las vitaminas B y C son solubles en agua, mientras que las vitaminas A, D, E y K son solubles en disolventes no polares y en el tejido graso del cuerpo (que es no polar). Debido a su solubilidad en agua, las vitaminas B y C no se almacenan de manera apreciable en el cuerpo, por lo que los alimentos que contienen estas vitaminas deberían incluirse en la dieta diaria. En cambio, las vitaminas solubles en grasas se almacenan en cantidades suficientes como para evitar que se presenten enfermedades por deficiencia de vitaminas, incluso si una persona ha estado con una dieta deficiente en vitaminas durante un largo periodo.

El hecho de que algunas vitaminas sean solubles en agua y que otras no lo sean se explica en términos de sus estructuras. En la ▼ **FIGURA 13.13** observe que la vitamina A (retinol) es un alcohol con una cadena de carbonos muy larga. Debido a que el grupo OH es una parte muy pequeña de la molécula, esta se parece a los alcoholes de cadena larga listados en la tabla 13.2. Esta vitamina es prácticamente no polar. En cambio, la molécula de la vitamina C es más pequeña y tiene varios grupos OH que pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua. En este aspecto, es semejante a la glucosa.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 13.7, 13.48



◀ **FIGURA 13.13 Vitaminas A y C.**

A lo largo de los años, el análisis de diferentes combinaciones disolventes-solutos ha llevado a una importante generalización: *las sustancias con fuerzas de atracción intermoleculares similares tienden a ser solubles entre sí*. Esta generalización con frecuencia se expresa mediante el siguiente enunciado: "*Sustancias similares disuelven sustancias similares*". Es más probable que las sustancias no polares sean solubles en disolventes no polares; es más probable que los solutos iónicos y polares sean solubles en disolventes polares. Los sólidos de red como el diamante y el cuarzo no son solubles en disolventes polares ni en disolventes no polares, debido a sus fuerzas de enlace intensas dentro del sólido.



PIÉNSELO UN POCO

Suponga que los hidrógenos de los grupos OH en la glucosa (figura 13.12) se reemplazaran con grupos metilo, CH_3. ¿Esperaría que la solubilidad en agua de la molécula resultante fuera mayor, menor o aproximadamente igual que la solubilidad de la glucosa?

EJERCICIO RESUELTO 13.1 Predicción de patrones de solubilidad

Prediga si cada una de las siguientes sustancias es más probable que se disuelva en el disolvente no polar tetracloruro de carbono (CCl_4) o en agua: C_7H_{16}, Na_2SO_4, HCl e I_2.

SOLUCIÓN

Análisis Se mencionan dos disolventes, uno que es no polar (CCl_4) y el otro que es polar (H_2O), y se pide determinar cuál será el mejor disolvente para cada uno de los solutos indicados.

Estrategia Al examinar las fórmulas de los solutos, es posible predecir si son iónicos o moleculares. En el caso de los moleculares, se puede predecir si son polares o no polares. Después aplique la idea de que el disolvente no polar será el mejor para los solutos no polares, mientras que el disolvente polar será el mejor para los solutos iónicos y polares.

Solución El C_7H_{16} es un hidrocarburo, por lo que es molecular y no polar. El Na_2SO_4, un compuesto que contiene un metal y un no metal, es iónico. El HCl, una molécula diatómica que contiene dos no metales que difieren en electronegatividad, es polar. El I_2, una molécula diatómica con átomos de igual electronegatividad, es no polar. Por lo tanto, se predice que el C_7H_{16} y el I_2 (los solutos no polares) serían más solubles en el CCl_4 no polar que en el H_2O polar, mientras que el agua sería el mejor disolvente para el Na_2SO_4 y el HCl (los solutos iónico y covalente polar).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Clasifique las siguientes sustancias en orden de solubilidad creciente en agua:

```
    H  H  H  H  H               H  H  H  H  H
    |  |  |  |  |               |  |  |  |  |
 H—C—C—C—C—C—H           HO—C—C—C—C—C—OH
    |  |  |  |  |               |  |  |  |  |
    H  H  H  H  H               H  H  H  H  H

    H  H  H  H  H               H  H  H  H  H
    |  |  |  |  |               |  |  |  |  |
 H—C—C—C—C—C—OH           H—C—C—C—C—C—Cl
    |  |  |  |  |               |  |  |  |  |
    H  H  H  H  H               H  H  H  H  H
```

Respuesta: $C_5H_{12} < C_5H_{11}Cl < C_5H_{11}OH < C_5H_{10}(OH)_2$ (en orden de polaridad y capacidad de generar enlaces de hidrógeno crecientes)

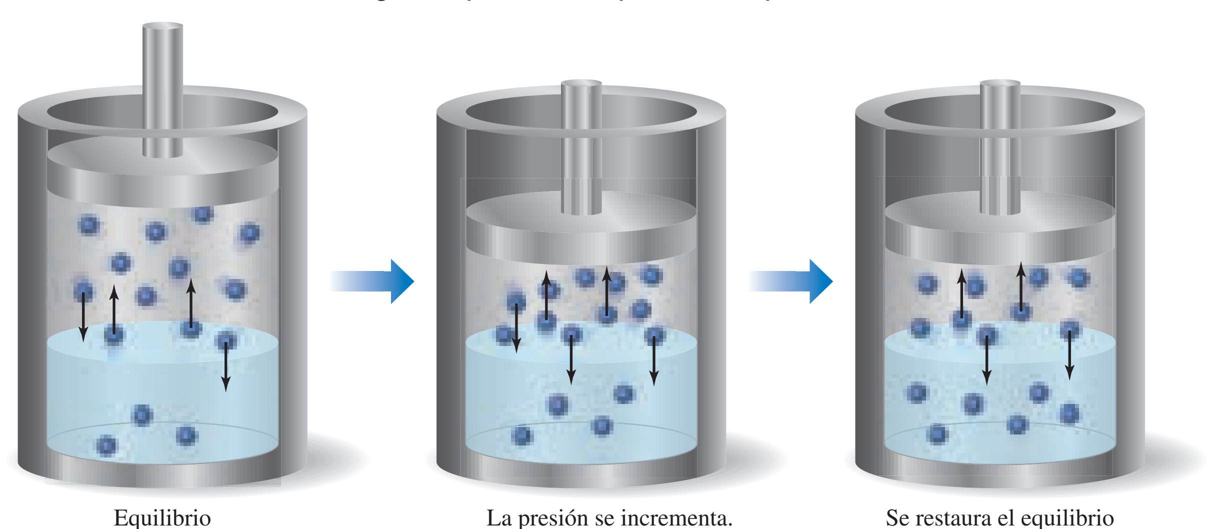
Efectos de la presión

Las solubilidades de los sólidos y líquidos no se ven tan afectadas por la presión, mientras que *la solubilidad de un gas en cualquier disolvente se ve incrementada conforme aumenta la presión sobre el disolvente.* Se comprenderá el efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas si se considera la ▼ **FIGURA 13.14**, la cual muestra al dióxido de carbono, gas, distribuido entre



IMAGINE

Si se duplica la presión parcial de un gas sobre una disolución, ¿cómo habrá cambiado la concentración del gas después de recuperarse el equilibrio?

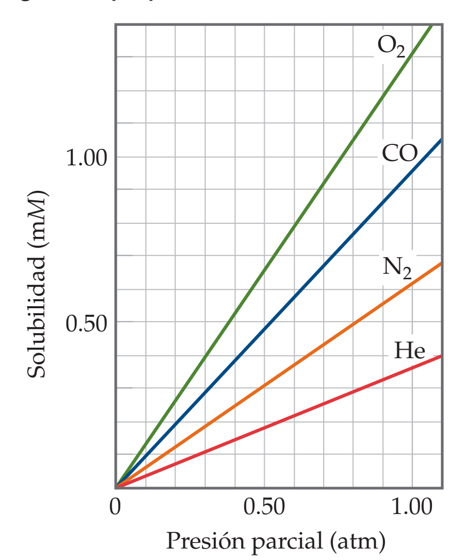


▲ **FIGURA 13.14 Efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas.**



IMAGINE

¿Cómo varían las pendientes de las líneas con el peso molecular del gas? Explique la tendencia.



▲ **FIGURA 13.15 La solubilidad de un gas en agua es directamente proporcional a la presión parcial del gas.** Las solubilidades están en milimoles por litro de disolución.



▲ **FIGURA 13.16 La solubilidad del gas disminuye conforme baja la presión.** Burbujas de CO_2 salen de la disolución cuando se abre una bebida carbonatada, porque se reduce la presión parcial del CO_2 sobre la disolución.

las fases gaseosa y de disolución. Cuando se establece el equilibrio, la rapidez a la que las moléculas del gas entran a la disolución es igual a la rapidez a la que las moléculas de soluto escapan de la disolución para entrar a la fase gaseosa. El igual número de flechas hacia arriba y hacia abajo en el recipiente de la izquierda de la figura 13.14 representa estos procesos opuestos.

Ahora suponga que se ejerce una presión adicional sobre el pistón y se comprime el gas que se encuentra sobre la disolución, como muestra el recipiente intermedio de la figura 13.14. Al reducir el volumen del gas a la mitad de su valor original, la presión del gas se incrementa aproximadamente al doble de su valor original. Como resultado de este incremento en la presión, aumenta la rapidez a la que las moléculas del gas chocan con la superficie del líquido para entrar a la fase de disolución. Por lo tanto, la solubilidad del gas en la disolución aumenta hasta que el equilibrio se alcance de nuevo; es decir, la solubilidad se incrementa hasta que la rapidez a la que las moléculas del gas entran a la disolución es igual a la rapidez a la que escapan de la disolución. Así, *la solubilidad de un gas en un disolvente líquido aumenta en proporción directa a la presión parcial del gas sobre la disolución* (◀ **FIGURA 13.15**).

La relación entre la presión y la solubilidad de un gas está expresada por la **ley de Henry**:

$$S_g = kP_g \qquad [13.4]$$

Aquí, S_g es la solubilidad del gas en el disolvente (en general expresada como molaridad), P_g es la presión parcial del gas sobre la disolución, y k es una constante de proporcionalidad conocida como la *constante de la ley de Henry*. El valor de esta constante depende del soluto, del disolvente y de la temperatura. Como ejemplo, la solubilidad del N_2 gaseoso en agua a 25 °C y a 0.78 atm de presión es 4.75×10^{-4} *M*. Por lo tanto, la constante de la ley de Henry para el N_2 en agua a 25 °C es $(4.75 \times 10^{-4}$ mol/L)/0.78 atm = 6.1×10^{-4} mol/L-atm. Si la presión parcial del N_2 se duplica, la ley de Henry predice que la solubilidad en agua a 25 °C también se duplica a 9.50×10^{-4} *M*.

Las embotelladoras utilizan el efecto de la presión sobre la solubilidad al producir bebidas carbonatadas, las cuales se embotellan bajo una presión de dióxido de carbono mayor que 1 atm. Cuando las botellas se abren al aire, disminuye la presión parcial del CO_2 sobre la disolución. Así, la solubilidad del CO_2 disminuye y el $CO_2(g)$ escapa de la disolución como burbujas (◀ **FIGURA 13.16**).

EJERCICIO RESUELTO 13.2 Un cálculo con la ley de Henry

Calcule la concentración de CO_2 en una bebida gaseosa que está embotellada con una presión parcial de CO_2 de 4.0 atm sobre el líquido a 25 °C. La constante de la ley de Henry para el CO_2 en agua a esta temperatura es de 3.4×10^{-2} mol/L-atm.

SOLUCIÓN

Análisis Se conoce la presión parcial del CO_2, P_{CO_2} y la constante de la ley de Henry, *k*, y se pide calcular la concentración de CO_2 en la disolución.

Estrategia Con la información dada, puede utilizarse la ley de Henry, ecuación 13.4, para calcular la solubilidad, S_{CO_2}.

Solución $S_{CO_2} = kP_{CO_2} = (3.4 \times 10^{-2}\ \text{mol/L-atm})(4.0\ \text{atm}) = 0.14\ \text{mol/L} = 0.14\ M$

Comprobación Las unidades son correctas para la solubilidad, y la respuesta tiene dos cifras significativas congruentes con la presión parcial del CO_2 y el valor de la constante de Henry.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la concentración de CO_2 en una bebida gaseosa después de que se abre la botella y se equilibra a 25 °C bajo una presión parcial del CO_2 de 3.0×10^{-4} atm.

Respuesta: 1.0×10^{-5} *M*

LA QUÍMICA Y LA VIDA

GASES DE LA SANGRE Y BUCEO EN AGUAS PROFUNDAS

Como la solubilidad de los gases aumenta cuando se incrementa la presión, los buzos que respiran aire comprimido (▶ **FIGURA 13.17**) deben estar conscientes de la solubilidad de los gases en su sangre. Aunque los gases no son muy solubles al nivel del mar, sus solubilidades pueden volverse notables en niveles profundos, donde sus presiones parciales son mayores. Así, los buzos deben ascender lentamente para evitar que los gases disueltos se liberen con rapidez de la disolución y formen burbujas en la sangre y en otros fluidos del cuerpo. Estas burbujas afectan los impulsos nerviosos y dan lugar a una afección conocida como enfermedad por descompresión, o "enfermedad del buzo", la cual es dolorosa y potencialmente mortal. El nitrógeno es el problema principal, ya que tiene la presión parcial más alta en el aire y se elimina solo a través del sistema respiratorio. En cambio, el oxígeno se consume en el metabolismo.

Los buzos de aguas profundas algunas veces sustituyen el nitrógeno por helio en el aire que respiran, ya que el helio tiene una solubilidad mucho menor en los fluidos biológicos que el N_2. Por ejemplo, los buzos que trabajan a una profundidad de 100 ft experimentan una presión aproximada de 4 atm. A esta presión, una mezcla de 95% de helio y 5% de oxígeno dará una presión parcial de oxígeno de alrededor de 0.2 atm, la cual es la presión parcial del oxígeno en el aire normal a 1 atm. Si la presión parcial del oxígeno se vuelve demasiado grande, la necesidad de respirar se reduce, el CO_2 no se elimina del cuerpo y se presenta el envenenamiento por CO_2. En concentraciones excesivas en el cuerpo, el dióxido de carbono actúa como una neurotoxina que interfiere con la conducción y transmisión nerviosa.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 13.59, 13.60, 13.107



▲ **FIGURA 13.17 La solubilidad de un gas aumenta conforme se incrementa la presión.** Los buzos que utilizan gases comprimidos deben estar conscientes de la solubilidad de los gases en su sangre.

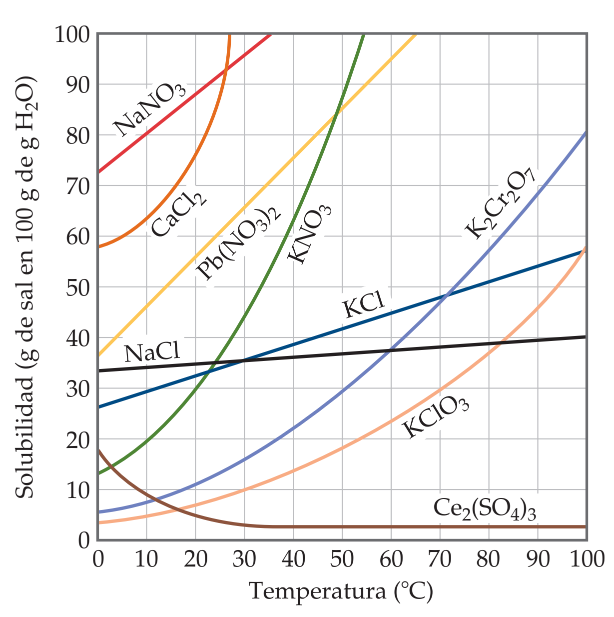
Efectos de la temperatura

La solubilidad de la mayoría de los solutos sólidos en agua aumenta conforme se incrementa la temperatura de la disolución, como se muestra en la ▼ **FIGURA 13.18**. Sin embargo, hay excepciones a esta regla, como en el caso del $Ce_2(SO_4)_3$, cuya pendiente de la curva de solubilidad se inclina hacia abajo cuando la temperatura aumenta.

En contraste con los solutos sólidos, *la solubilidad de los gases en agua disminuye cuando la temperatura aumenta* (▼ **FIGURA 13.19**). Si se calienta un vaso con agua del grifo, se observan

IMAGINE

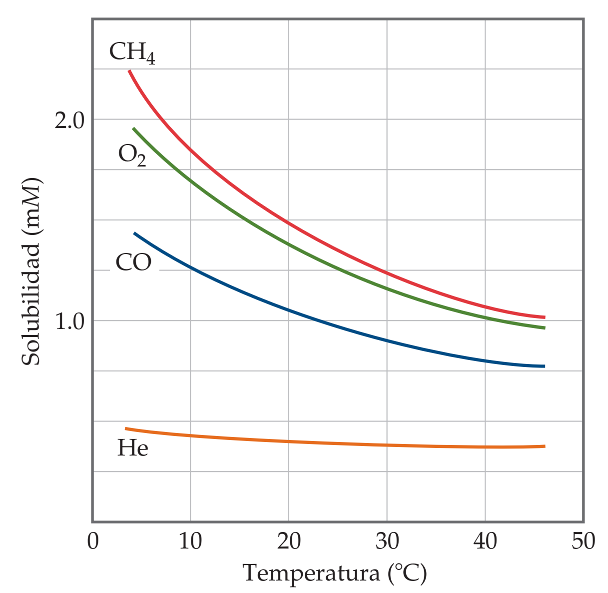
¿Cómo se compara la solubilidad del KCl a 80 °C con la del NaCl a la misma temperatura?



▲ **FIGURA 13.18 Solubilidades de varios compuestos iónicos en agua como una función de la temperatura.**

IMAGINE

¿Dónde esperaría que el N_2 se ajuste en esta gráfica?



▲ **FIGURA 13.19 Variación de la solubilidad de los gases con respecto a la temperatura.** Las solubilidades están en milimoles por litro de disolución, para una presión constante total de 1 atm en la fase gaseosa.

burbujas en el interior del vaso porque algo del aire disuelto abandona la disolución. De forma similar, conforme se calientan las bebidas carbonatadas, la solubilidad del CO_2 disminuye y el $CO_2(g)$ escapa de la disolución.

La solubilidad del O_2 disminuye en agua conforme la temperatura aumenta; este es uno de los efectos de la *contaminación térmica* de lagos y ríos. El efecto es particularmente serio en lagos profundos, ya que el agua caliente es menos densa que el agua fría. Por lo tanto, el agua caliente tiende a permanecer arriba del agua fría, en la superficie. Esta situación impide que el oxígeno se disuelva en capas más profundas, y así se ve afectada la respiración de los organismos acuáticos que necesitan oxígeno. Los peces pueden asfixiarse y morir en estas condiciones.


PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué se forman burbujas en la pared interior de una cacerola para cocinar cuando se calienta agua en la estufa, aun cuando la temperatura está muy por debajo del punto de ebullición del agua?

13.4 CÓMO SE EXPRESA LA CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN

La concentración de una disolución se expresa en forma cualitativa o cuantitativa. Los términos *diluida* y *concentrada* se utilizan para describir de manera cualitativa una disolución. Se dice que una disolución con una concentración relativamente pequeña de soluto está diluida, y que una con una concentración grande está concentrada. Los químicos emplean diversas formas para expresar la concentración cuantitativamente, y se analizarán varias de ellas.

Porcentaje en masa, ppm y ppb

Una de las más expresiones cuantitativas más sencillas de la concentración es el **porcentaje en masa** de un componente en una disolución, y está dada por

$$\%\text{ en masa del componente} = \frac{\text{masa del componente en la disoln}}{\text{masa total de la disoln}} \times 100 \qquad [13.5]$$

Debido a que *porcentaje* significa "por ciento", una disolución de ácido clorhídrico que tiene 36% de HCl en masa contiene 36 g de HCl por cada 100 g de disolución.

Es frecuente expresar las concentraciones de disoluciones muy diluidas en **partes por millón (ppm)**, o en **partes por billón (ppb)**. (*Nota:* En el campo de los análisis químicos se utiliza la nomenclatura del sistema numérico estadounidense, por lo que aquí se hace uso de la misma; así, en este caso, 1 billón $= 1 \times 10^9$). Estas cantidades son similares al porcentaje en masa, pero se utiliza 10^6 (un millón) o 10^9 (un billón), respectivamente, en lugar de 100 como multiplicador para la razón de la masa de soluto a la masa de la disolución. Así, las partes por millón se definen como

$$\text{ppm del componente} = \frac{\text{masa del componente en la disoln}}{\text{masa total de la disoln}} \times 10^6 \qquad [13.6]$$

Una disolución cuya concentración de soluto es 1 ppm contiene 1 g de soluto por cada millón (10^6) de gramos de disolución o, de manera equivalente, 1 mg de soluto por kilogramo de disolución. Como la densidad del agua es de 1g/mL, 1 kg de una disolución acuosa diluida tiene un volumen muy cercano a 1 L. Así, 1 ppm también corresponde a 1 mg de soluto por litro de disolución acuosa.

Las concentraciones máximas aceptables de sustancias tóxicas o carcinogénicas en el ambiente con frecuencia se expresan en ppm o ppb. Por ejemplo, la concentración máxima permisible de arsénico en agua potable en Estados Unidos es de 0.010 ppm; es decir, 0.010 mg de arsénico por litro de agua. Esta concentración corresponde a 10 ppb.


PIÉNSELO UN POCO

Una disolución de SO_2 en agua contiene 0.00023 g de SO_2 por litro de disolución. ¿Cuál es la concentración del SO_2 en ppm y en ppb?

EJERCICIO RESUELTO 13.3 **Cálculo de las concentraciones de masas relacionadas**

a) Una disolución se prepara disolviendo 13.5 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en 0.100 kg de agua. ¿Cuál es el porcentaje en masa del soluto en esta disolución? ***b***) Se determinó que una muestra de 2.5 g de agua freática contiene 5.4 μg de Zn^{2+}. ¿Cuál es la concentración del Zn^{2+} en partes por millón?

SOLUCIÓN

a) Análisis Nos proporcionan el número de gramos de soluto (13.5 g) y el número de gramos de disolvente (0.100 kg = 100 g). A partir de esto se debe calcular el porcentaje en masa del soluto.

Estrategia La ecuación 13.5 permite calcular el porcentaje en masa. La masa de la disolución es la suma de la masa del soluto (glucosa) y la masa del disolvente (agua).

Solución $$\%\text{ en masa de glucosa} = \frac{\text{masa de glucosa}}{\text{masa de disoln}} \times 100 = \frac{13.5\text{ g}}{13.5\text{ g} + 100\text{ g}} \times 100 = 11.9\%$$

Comentario El porcentaje en masa del agua en esta disolución es (100 – 11.9)% = 88.1%.

b) Análisis En este caso se da el número de microgramos de soluto. Ya que 1 μg es 1×10^{-6} g, 5.4 μg = 5.4×10^{-6} g.

Estrategia Se calculan las partes por millón utilizando la ecuación 13.6.

Solución $$\text{ppm} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disoln}} \times 10^6 = \frac{5.4 \times 10^{-6}\text{ g}}{2.5\text{ g}} \times 10^6 = 2.2\text{ ppm}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) Calcule el porcentaje en masa de NaCl en una disolución que contiene 1.50 g de NaCl en 50.0 g de agua. ***b***) Una disolución blanqueadora comercial contiene 3.62% en masa de hipoclorito de sodio, NaOCl. ¿Cuál es la masa de NaOCl en una botella que contiene 2.50 kg de disolución blanqueadora?

Respuestas: ***a***) 2.91%, ***b***) 90.5 g de NaOCl

Fracción molar, molaridad y molalidad

Las expresiones de concentración con frecuencia se basan en el número de moles de uno o más componentes de la disolución. Recuerde que en la sección 10.6 se vio que la *fracción molar* de un componente en una disolución está dada por

$$\text{Fracción molar del componente} = \frac{\text{moles del componente}}{\text{moles totales de todos los componentes}} \quad [13.7]$$

El símbolo X generalmente se utiliza para expresar la fracción molar, con un subíndice que indica el componente de interés. Por ejemplo, la fracción molar del HCl en una disolución de ácido clorhídrico se representa como X_{HCl}. Así, si una disolución contiene 1.00 mol de HCl (36.5 g) y 8.00 moles de agua (144 g), la fracción molar de HCl es X_{HCl} = (1.00 mol)/(1.00 mol + 8.00 mol) = 0.111. Las fracciones molares no tienen unidades, ya que las unidades del numerador y las del denominador se eliminan. La suma de las fracciones molares de todos los componentes de una disolución debe ser igual a 1. Por lo tanto, en el caso de la disolución acuosa de HCl, X_{H_2O} = 1.000 − 0.111 = 0.889. Las fracciones molares son muy útiles cuando se trata con gases, como se vio en la sección 10.6, pero tienen un uso limitado cuando se trata con disoluciones líquidas.

Recuerde de la sección 4.5 que la *molaridad* (M) de un soluto en una disolución se define como

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disoln}} \quad [13.8]$$

Por ejemplo, si usted disuelve 0.500 moles de Na_2CO_3 en suficiente agua para formar 0.250 L de disolución, la molaridad de Na_2CO_3 en la disolución es (0.500 mol)/(0.250 L) = 2.00 M. La molaridad es especialmente útil para relacionar el volumen de una disolución con la cantidad de soluto contenido en ese volumen, como se explicó al analizar las titulaciones. (Sección 4.6)

La **molalidad** de una disolución, denotada por m, es una unidad de concentración que también está basada en los moles de soluto. La molalidad es igual al número de moles de soluto por kilogramo de disolvente:

$$\text{Molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de disolvente}} \quad [13.9]$$

Entonces, si se forma una disolución mezclando 0.200 moles de NaOH (8.00 g) y 0.500 kg de agua (500 g), la concentración de la disolución es (0.200 mol)/(0.500 kg) = 0.400 m (es decir, 0.400 molal) de NaOH.

Las definiciones de molaridad y molalidad son tan parecidas que suelen confundirse con facilidad. La molaridad depende del *volumen* de la *disolución*, mientras que la molalidad depende de la *masa* del *disolvente*. Cuando el agua es el disolvente, la molalidad y la molaridad de disoluciones diluidas son casi iguales numéricamente ya que 1 kg de disolvente es casi igual a 1 kg de disolución, y 1 kg de la disolución tiene un volumen de aproximadamente 1 L.

La molalidad de una disolución dada no varía con la temperatura debido a que las masas no cambian con la temperatura. Sin embargo, la molaridad cambia con la temperatura ya que la expansión o contracción de la disolución modifica su volumen. Así, con frecuencia la molalidad es la unidad de concentración elegida cuando una disolución va a utilizarse en un intervalo de temperaturas.


PIÉNSELO UN POCO

Si una disolución acuosa está muy diluida, ¿su molalidad será mayor que su molaridad, casi igual que su molaridad o menor que su molaridad?

EJERCICIO RESUELTO 13.4 Cálculo de la molalidad

Se prepara una disolución al disolver 4.35 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en 25.0 mL de agua a 25 °C. Calcule la molalidad de la glucosa en la disolución. El agua tiene una densidad de 1.00 g/mL.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide calcular una molalidad. Para hacerlo debe determinarse el número de moles de soluto (glucosa) y el número de kilogramos de disolvente (agua).

Estrategia Utilice la masa molar de $C_6H_{12}O_6$ para convertir gramos a moles. Emplee la densidad del agua para convertir mililitros a kilogramos. La molalidad es igual al número de moles de soluto dividido entre el número de kilogramos de disolvente (ecuación 13.9).

Solución Se utiliza la masa molar de la glucosa, 180.2 g/mol, para convertir gramos a moles:

$$\text{Moles de } C_6H_{12}O_6 = (4.35 \text{ g } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6}\right) = 0.0241 \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

Como el agua tiene una densidad de 1.00 g/mL, la masa del disolvente es

$$(25.0 \text{ mL})(1.00 \text{ g/mL}) = 25.0 \text{ g} = 0.0250 \text{ kg}$$

Por último, se emplea la ecuación 13.9 para obtener la molalidad:

$$\text{Molalidad de } C_6H_{12}O_6 = \frac{0.0241 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{0.0250 \text{ kg } H_2O} = 0.964\ m$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la molalidad de una disolución que se prepara disolviendo 36.5 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) en 425 g de tolueno (C_7H_8)?
Respuesta: 0.670 *m*

Conversión de unidades de concentración

Algunas veces la concentración de una disolución dada necesita conocerse en varias unidades de concentración. Es posible convertir las unidades de concentración, como se muestra en el ejercicio resuelto 13.5.

EJERCICIO RESUELTO 13.5 Cálculo de la fracción molar y la molalidad

Una disolución acuosa de ácido clorhídrico contiene 36% de HCl en masa. ***a***) Calcule la fracción molar de HCl en la disolución. ***b***) Calcule la molalidad del HCl en la disolución.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide calcular la concentración del soluto, HCl, en dos unidades de concentración relacionadas, conociendo solo el porcentaje en masa del soluto en la disolución.

Estrategia Al convertir unidades de concentración basadas en la masa o en los moles de soluto y disolvente (porcentaje en masa, fracción molar y molalidad), es útil suponer una cierta cantidad de masa total de disolución. Suponga que tiene exactamente 100 g de disolución. Como la disolución es 36% de HCl, contiene 36 g de HCl y (100 – 36) g = 64 g de H_2O. Hay que convertir los gramos de soluto (HCl) a moles para calcular la fracción molar o la molalidad. Se deben convertir gramos del disolvente (H_2O) a moles para calcular las fracciones molares y en kilogramos para calcular la molalidad.

Solución ***a***) Para calcular la fracción molar del HCl, se convierten las masas de HCl y H_2O a moles, y después se utiliza la ecuación 13.7:

$$\text{Moles de HCl} = (36 \text{ g HCl})\left(\frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}}\right) = 0.99 \text{ mol HCl}$$

$$\text{Moles de } H_2O = (64 \text{ g } H_2O)\left(\frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O}\right) = 3.6 \text{ mol } H_2O$$

$$X_{HCl} = \frac{\text{moles de HCl}}{\text{moles de } H_2O + \text{moles de HCl}} = \frac{0.99}{3.6 + 0.99} = \frac{0.99}{4.6} = 0.22$$

b) Para calcular la molalidad del HCl en la disolución, se emplea la ecuación 13.9. En el inciso *a*) se calculó el número de moles de HCl, y la masa del disolvente es 64 g = 0.064 kg:

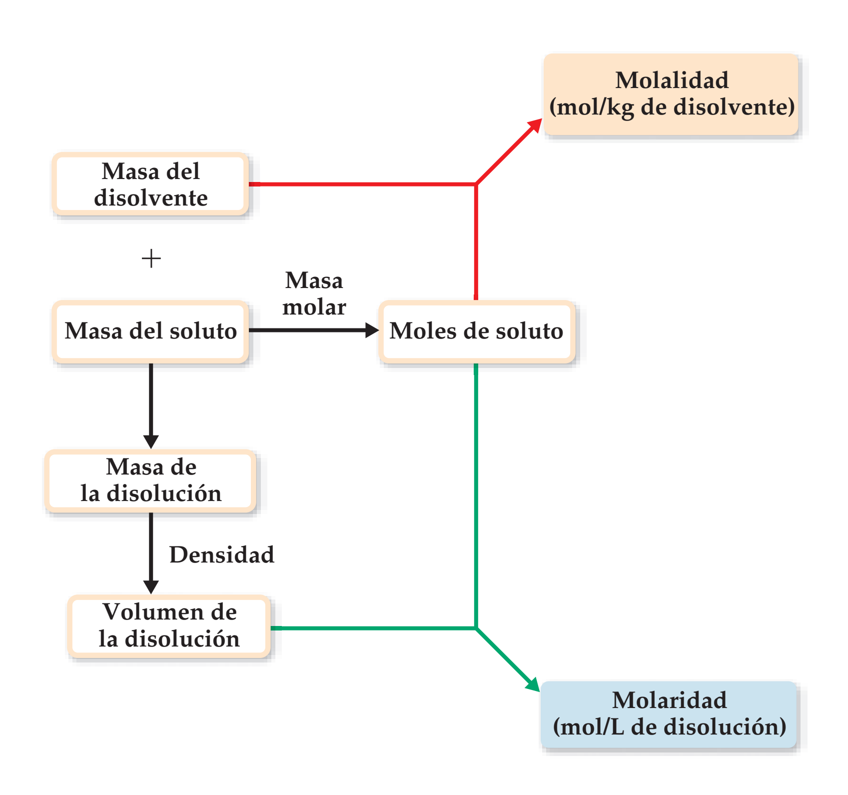
$$\text{Molalidad de HCl} = \frac{0.99 \text{ mol HCl}}{0.064 \text{ kg } H_2O} = 15\ m$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución blanqueadora comercial contiene 3.62% en masa de NaOCl en agua. Calcule ***a***) la fracción molar y ***b***) la molalidad del NaOCl en la disolución.

Respuestas: ***a***) 9.00×10^{-3}, ***b***) 0.505 *m*.

Para convertir entre la molalidad y la molaridad, es necesario conocer la densidad de la disolución. La ▼ **FIGURA 13.20** describe el cálculo de la molaridad y la molalidad de una disolución a partir de la masa del soluto y la masa del disolvente. La masa de la disolución es la suma de las masas del disolvente y el soluto. El volumen de la disolución se calcula a partir de su masa y densidad.



◄ **FIGURA 13.20 Cálculo de la molalidad y la molaridad a partir de la masa del soluto, la masa del disolvente y la densidad de la disolución.**

EJERCICIO RESUELTO 13.6 Cálculo de la molaridad utilizando la densidad de la disolución

Una disolución con una densidad de 0.876 g/mL contiene 5.0 g de tolueno (C_7H_8) y 225 g de benceno. Calcule la molaridad de la disolución.

SOLUCIÓN

Análisis Nuestro objetivo es calcular la molaridad de una disolución, dadas las masas del soluto (5.0 g) y del disolvente (225 g) y la densidad de la disolución (0.876 g/mL).

Estrategia La molaridad de una disolución es el número de moles de soluto dividido entre el número de litros de disolución (ecuación 13.8). El número de moles de soluto (C_7H_8) se calcula a partir del número de gramos de soluto y de su masa molar. El volumen de la disolución se obtiene a partir de la masa de la disolución (masa del soluto + masa del disolvente = 5.0 g + 225 g = 230 g) y de su densidad.

Solución El número de moles de soluto es

$$\text{Moles de } C_7H_8 = (5.0 \text{ g } C_7H_8)\left(\frac{1 \text{ mol } C_7H_8}{92 \text{ g } C_7H_8}\right) = 0.054 \text{ mol}$$

La densidad de la disolución se utiliza para convertir la masa de la disolución a su volumen:

$$\text{Mililitros de disoln} = (230 \text{ g})\left(\frac{1 \text{ mL}}{0.876 \text{ g}}\right) = 263 \text{ mL}$$

La molaridad es igual a los moles de soluto por litro de disolución:

$$\text{Molaridad} = \left(\frac{\text{moles } C_7H_8}{\text{litros de disoln}}\right) = \left(\frac{0.054 \text{ moles de } C_7H_8}{263 \text{ mL disoln}}\right)\left(\frac{1000 \text{ mL disoln}}{1 \text{ L disoln}}\right) = 0.21\ M$$

Comprobación La magnitud de nuestra respuesta es razonable. Si se redondean los moles a 0.05 y los litros a 0.25, resulta una molaridad de

$$(0.05 \text{ mol})/(0.25 \text{ L}) = 0.2\ M$$

Las unidades de nuestra respuesta (mol/L) son correctas y la respuesta, 0.21 M, tiene dos cifras significativas que corresponden al número de cifras significativas en la masa de soluto (2).

Comentario Como la masa del disolvente (0.225 kg) y el volumen de la disolución (0.263 L) son similares en magnitud, la molaridad y la molalidad también son similares en magnitud:

$$(0.054 \text{ mol } C_7H_8)/(0.225 \text{ kg disolvente}) = 0.24\ m$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución contiene masas iguales de glicerol ($C_3H_8O_3$) y agua con una densidad de 1.10 g/mL. Calcule ***a***) la molalidad del glicerol, ***b***) la fracción molar del glicerol, ***c***) la molaridad del glicerol en la disolución.

Respuestas: ***a***) 10.9 *m*, ***b***) $X_{C_3H_8O_3} = 0.163$, ***c***) 5.97 *M*

13.5 PROPIEDADES COLIGATIVAS

Algunas propiedades físicas de las disoluciones difieren en importantes aspectos de las de un disolvente puro. Por ejemplo, el agua pura se congela a 0 °C, pero las disoluciones acuosas se congelan a temperaturas más bajas. Este comportamiento se aplica cuando el etilenglicol se agrega al agua en los radiadores de los automóviles como anticongelante para bajar el punto de congelación de la disolución. El soluto adicionado también eleva el punto de ebullición de la disolución por arriba del punto del agua pura, lo que hace posible que el motor funcione a altas temperaturas.

La disminución del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición son propiedades físicas de las disoluciones que dependen de la *cantidad* (concentración), pero no del *tipo* o *identidad* de las partículas de soluto. Tales propiedades se conocen como **propiedades coligativas**. (*Coligativo* significa "que depende de la colección"; las propiedades coligativas dependen del efecto colectivo del número de partículas del soluto).

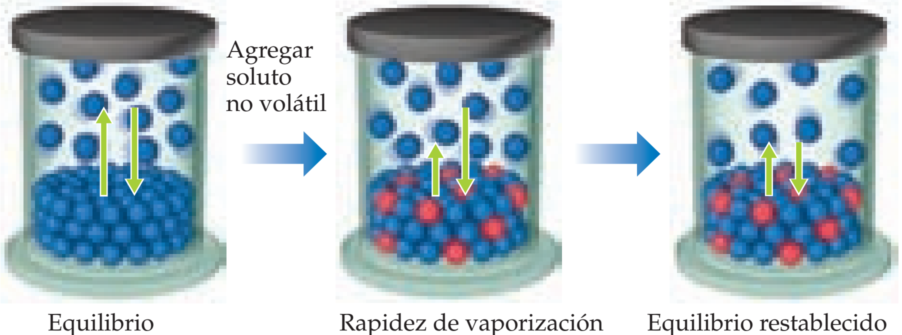
Además de la disminución del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición, la reducción de la presión de vapor y la presión osmótica también son propiedades coligativas. Conforme analicemos cada una de ellas, se observará cómo la concentración del soluto afecta cuantitativamente a la propiedad.

Disminución de la presión de vapor

Un líquido en un recipiente cerrado establece un equilibrio con su vapor. (Sección 11.5) La *presión de vapor* es la presión ejercida por el vapor cuando está en equilibrio con el líquido (es decir, cuando la rapidez de evaporación iguala a la rapidez de condensación). Una sustancia que no tiene una presión de vapor medible es *no volátil*, mientras una que sí presenta una presión de vapor es *volátil*.

Una disolución que consiste en un disolvente líquido volátil y un soluto no volátil se forma espontáneamente debido al incremento en la entropía que acompaña a su mezclado. En efecto, las moléculas del disolvente se estabilizan en su estado líquido mediante este proceso y, así, tienen una menor tendencia para escapar al estado de vapor. Por lo tanto, cuando está presente un soluto no volátil, la presión de vapor del disolvente es más baja que la presión de vapor del disolvente puro, como se ilustra en la ▶ **FIGURA 13.21**.

La presión de vapor de un disolvente volátil sobre una disolución que contiene un soluto no volátil es proporcional a la concentración del disolvente en la disolución. Esta relación se expresa cuantitativamente por la **ley de Raoult**, la cual establece que la presión parcial ejer-



◀ **FIGURA 13.21 Disminución de la presión de vapor.** La presencia de partículas de soluto no volátil en un disolvente líquido da por resultado una reducción de la presión de vapor sobre el líquido.

cida por el vapor del disolvente sobre la disolución, $P_{\text{disolución}}$, es igual al producto de la fracción molar del disolvente, $X_{\text{disolvente}}$, por la presión de vapor del disolvente puro, $P°_{\text{disolvente}}$:

$$P_{\text{disolución}} = X_{\text{disolvente}} P°_{\text{disolvente}} \qquad [13.10]$$

Por ejemplo, la presión de vapor del agua pura a 20 °C es $P°_{H_2O} = 17.5$ torr. Imagine que mantiene la temperatura constante mientras agrega glucosa ($C_6H_{12}O_6$) al agua, de manera que las fracciones molares en la disolución resultante son $X_{H_2O} = 0.800$ y una $X_{C_6H_{12}O_6} = 0.200$. De acuerdo con la ecuación 13.10, la presión de vapor del agua sobre esta disolución es 80% de la del agua pura:

$$P_{\text{disolución}} = (0.800)(17.5 \text{ torr}) = 14.0 \text{ torr}$$

La presencia del soluto no volátil disminuye la presión de vapor del disolvente volátil en 17.5 torr – 14.0 torr = 3.5 torr.

La disminución de la presión de vapor, ΔP, es directamente proporcional a la fracción molar del soluto, X_{soluto}:

$$\Delta P = X_{\text{soluto}} P°_{\text{disolvente}} \qquad [13.11]$$

Así, para el ejemplo de la disolución de glucosa en agua, se tiene

$$\Delta P = X_{C_6H_{12}O_6} P°_{H_2O} = (0.200)(17.5 \text{ torr}) = 3.50 \text{ torr}$$

La reducción de la presión de vapor causada por la adición de un soluto no volátil depende de la concentración total de las partículas del soluto, sin importar si se trata de moléculas o de iones. Recuerde que la disminución de la presión de vapor es una propiedad coligativa, así que su valor para cualquier disolución depende de la concentración de las partículas del soluto y no de su tipo o identidad.



PIÉNSELO UN POCO

Agregar 1 mol de NaCl a 1 kg de agua reduce la presión de vapor del agua en mayor medida que al agregar 1 mol de $C_6H_{12}O_6$. Explique.

EJERCICIO RESUELTO 13.7 Cálculo de la presión de vapor de una disolución

La glicerina ($C_3H_8O_3$) es un no electrolito no volátil con una densidad de 1.26 g/mL a 25 °C. Calcule la presión de vapor a 25 °C de una disolución preparada mediante la adición de 50.0 mL de glicerina a 500.0 mL de agua. La presión de vapor del agua pura a 25 °C es 23.8 torr (apéndice B), y su densidad es de 1.00 g/mL.

SOLUCIÓN

Análisis Nuestro objetivo es calcular la presión de vapor de una disolución, dados los volúmenes del soluto y del disolvente y la densidad del soluto.

Estrategia Se utiliza la ley de Raoult (ecuación 13.10) para calcular la presión de vapor de una disolución. La fracción molar del disolvente en la disolución, $X_{\text{disolvente}}$, es la razón entre el número de moles del disolvente (H_2O) y el total de moles de disolución (moles de $C_3H_8O_3$ + moles de H_2O).

Solución Para calcular la fracción molar del agua en la disolución se debe determinar el número de moles de $C_3H_8O_3$ y H_2O:

$$\text{Moles de } C_3H_8O_3 = (50.0 \text{ mL } C_3H_8O_3)\left(\frac{1.26 \text{ g } C_3H_8O_3}{1 \text{ mL } C_3H_8O_3}\right)\left(\frac{1 \text{ mol } C_3H_8O_3}{92.1 \text{ g } C_3H_8O_3}\right) = 0.684 \text{ mol}$$

$$\text{Moles de } H_2O = (500.0 \text{ mL } H_2O)\left(\frac{1.00 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mL } H_2O}\right)\left(\frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.0 \text{ g } H_2O}\right) = 27.8 \text{ mol}$$

$$X_{H_2O} = \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol } H_2O + \text{mol } C_3H_8O_3} = \frac{27.8}{27.8 + 0.684} = 0.976$$

Ahora se utiliza la ley de Raoult para calcular la presión de vapor del agua para la disolución:

$$P_{H_2O} = X_{H_2O} P^{\circ}_{H_2O} = (0.976)(23.8 \text{ torr}) = 23.2 \text{ torr}$$

Comentario La presión de vapor de la disolución ha disminuido 23.8 torr – 23.2 torr = 0.6 torr con respecto a la del agua pura. La disminución de la presión de vapor puede determinarse empleando la ecuación 13.11 junto con la fracción molar del soluto, $C_3H_8O_3$: $\Delta P = X_{C_3H_8O_3} P^{\circ}_{H_2O} = (0.024)(23.8 \text{ torr}) = 0.57$ torr. Observe que el uso de la ecuación 13.11 da una cifra significativa más que el número obtenido restando la presión de vapor de la disolución de la del disolvente puro.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

TLa presión de vapor del agua pura a 110 °C es 1070 torr. Una disolución de etilenglicol y agua tiene una presión de vapor de 1.00 atm a 110 °C. Si suponemos que se cumple la ley de Raoult, ¿cuál es la fracción molar del etilenglicol en la disolución?

Respuesta: 0.290

UNA MIRADA DE CERCA

DISOLUCIONES IDEALES CON DOS O MÁS COMPONENTES VOLÁTILES

En ocasiones las disoluciones tienen dos o más componentes volátiles. Por ejemplo, la gasolina es una disolución de varios líquidos volátiles. Para comprender mejor tales mezclas, considere una disolución ideal de dos líquidos volátiles, A y B. (Aquí, para nuestros fines, no importa cuál se designa como soluto y cuál como disolvente). Las presiones parciales sobre la disolución están dadas por la ley de Raoult:

$$P_A = X_A P^{\circ}_A \text{ y } P_B = X_B P^{\circ}_B$$

y la presión de vapor total sobre la disolución es:

$$P_{total} = P_A + P_B = X_A P^{\circ}_A + X_B P^{\circ}_B$$



Considere una mezcla de 1.0 mol de benceno (C_6H_6) y 2.0 moles de tolueno (C_7H_8)($X_{ben} = 0.33$, $X_{tol} = 0.67$). A 20 °C las presiones de vapor de las sustancias puras son $P^{\circ}_{ben} = 75$ torr y $P^{\circ}_{tol} = 22$ torr. Así, las presiones parciales sobre la disolución son

$$P_{ben} = (0.33)(75 \text{ torr}) = 25 \text{ torr}$$
$$P_{tol} = (0.67)(22 \text{ torr}) = 15 \text{ torr}$$

y la presión de vapor total sobre el líquido es

$$P_{total} = P_{ben} + P_{tol} = 25 \text{ torr} + 15 \text{ torr} = 40 \text{ torr}$$

Observe que el vapor es más rico en benceno, el componente más volátil.

La fracción molar del benceno en el vapor está dada por la razón de su presión de vapor a la presión total (ecuaciones 10.14 y 10.15):

$$X_{ben} \text{ en vapor} = \frac{P_{ben}}{P_{tol}} = \frac{25 \text{ torr}}{40 \text{ torr}} = 0.63$$

Aunque el benceno constituye solo 33% de las moléculas en la disolución, representa 63% de las moléculas en el vapor.

Cuando una disolución líquida ideal que contiene dos componentes volátiles está en equilibrio con su vapor, el componente más volátil será relativamente más rico en el vapor. Este hecho forma la base de la *destilación*, una técnica utilizada para separar (ya sea en forma completa o parcial) mezclas que contienen componentes volátiles. La destilación es el procedimiento mediante el cual un fabricante clandestino elabora whisky empleando un alambique, y por el cual las plantas petroquímicas logran la separación de petróleo crudo en gasolina, combustible diésel, aceite lubricante, etcétera (◀ **FIGURA 13.22**). La destilación también se utiliza de forma rutinaria a pequeña escala en el laboratorio.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 13.67, 13.68

◀ **FIGURA 13.22 Los componentes volátiles de mezclas orgánicas pueden separarse a escala industrial.**

Por definición, un gas ideal cumple la ecuación del gas ideal (Sección 10.4), y una **disolución ideal** se define como aquella que cumple la ley de Raoult. Mientras que la idealidad de un gas proviene de una pérdida completa de la interacción molecular, la idealidad de una disolución implica uniformidad total de la interacción. Todas las moléculas en una disolución ideal se influyen entre sí de manera semejante; en otras palabras, no existe distinción entre las interacciones soluto-soluto, disolvente-disolvente y soluto-disolvente. Las disoluciones reales se aproximan mejor al comportamiento ideal cuando la concentración del soluto es baja y cuando el soluto y el disolvente tienen tamaños moleculares y tipos de atracciones intermoleculares similares.

Muchas disoluciones no cumplen la ley de Raoult de manera exacta, así que no son disoluciones ideales. Si, por ejemplo, las interacciones disolvente-soluto en una disolución son más débiles que las interacciones disolvente-disolvente o las soluto-soluto, entonces la presión de vapor tiende a ser mayor que la que predice la ley de Raoult (es decir, la disminución de la presión de vapor es menor que la predicción de la ley de Raoult). Cuando las interacciones soluto-disolvente en una disolución son excepcionalmente intensas, como podría ser el caso en el que existen enlaces de hidrógeno, la presión de vapor es menor que lo predicho por la ley de Raoult (la disminución de la presión de vapor es *mayor* que la predicha por esta ley). Se debe estar consciente de que estas desviaciones de la idealidad ocurren; sin embargo, se despreciarán en el resto de este capítulo.

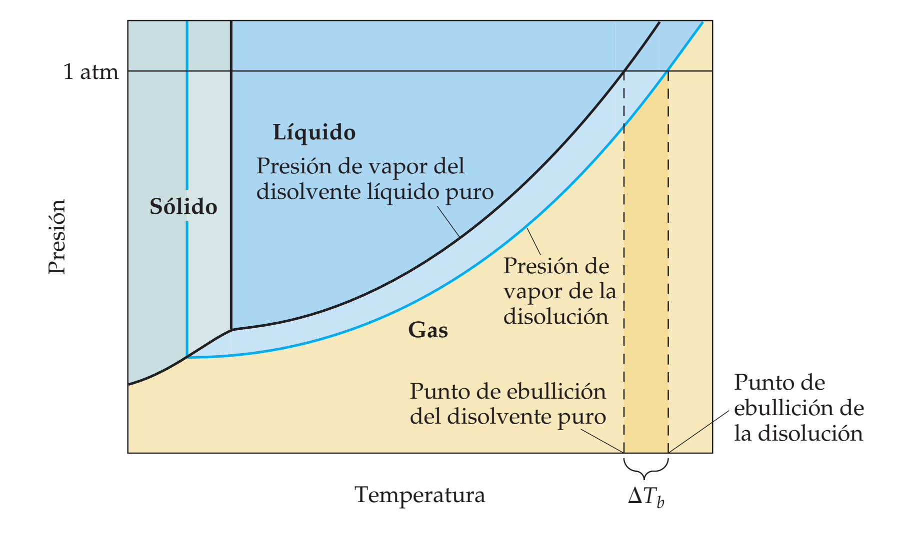
Elevación del punto de ebullición

En las secciones 11.5 y 11.6 se analizaron las presiones de vapor de las sustancias puras y cómo pueden utilizarse para construir diagramas de fases. ¿De qué manera los diagramas de fases de una disolución y, por lo tanto, sus puntos de ebullición y congelación, difieren de los que corresponden al disolvente puro? La adición de un soluto no volátil disminuye la presión de vapor de la disolución. Así, en la ▼ **FIGURA 13.23**, la curva de presión del vapor de la disolución está desplazada hacia abajo con respecto a la curva de presión de vapor del disolvente puro.

Recuerde de la sección 11.5 que el punto de ebullición normal de un líquido es la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a 1 atm. Como la disolución tiene una presión de vapor más baja que la del disolvente puro, se requiere una temperatura mayor para que la disolución logre una presión de vapor de 1 atm. Entonces, *el punto de ebullición de la disolución es mayor que la del disolvente puro*. Este efecto se observa en la figura 13.23. En la gráfica, se encuentran los puntos de ebullición normales del disolvente puro localizando el punto donde la línea horizontal a 1 atm interseca la curva de presión de vapor, en negro, y después trazando una línea a partir de este punto hacia abajo al eje de la temperatura. Para la disolución, la recta horizontal a 1 atm interseca la curva de presión de vapor, en azul, en una temperatura más alta, lo que indica que la disolución tiene un punto de ebullición más alto que el disolvente puro.

El aumento en el punto de ebullición con respecto al del disolvente puro, ΔT_b, es una cantidad positiva que se obtiene al restar el punto de ebullición del disolvente puro del punto de ebullición de la disolución. El valor de ΔT_b es directamente proporcional a la molalidad de la disolución:

$$\Delta T_b = K_b m \qquad [13.12]$$



◄ **FIGURA 13.23 Diagrama de fases ilustrando la elevación del punto de ebullición.**

TABLA 13.3 • Constantes molales de elevación del punto de ebullición y de disminución del punto de congelación

Disolvente	Punto de ebullición normal (°C)	K_b (°C/m)	Punto de congelación normal (°C)	K_f (°C/m)
Agua H_2O	100.0	0.51	0.0	1.86
Benceno C_6H_6	80.1	2.53	5.5	5.12
Etanol C_2H_5OH	78.4	1.22	−114.6	1.99
Tetracloruro de carbono CCl_4	76.8	5.02	−22.3	29.8
Cloroformo $CHCl_3$	61.2	3.63	−63.5	4.68

La magnitud de K_b, que se conoce como **constante molal de elevación del punto de ebullición**, solo depende del disolvente. Algunos valores típicos para varios disolventes comunes están indicados en la ▲ **TABLA 13.3**. Para el agua, en la tabla se muestra que $K_b = 0.51$ °C/m; esto significa que el punto de ebullición de cualquier disolución acuosa que sea 1 m en partículas de soluto no volátil es 0.51 °C más alto que el punto de ebullición del agua pura. En general, las disoluciones no se comportan idealmente, de manera que las constantes indicadas en la tabla 13.3 sólo sirven para las disoluciones que no estén muy concentradas.

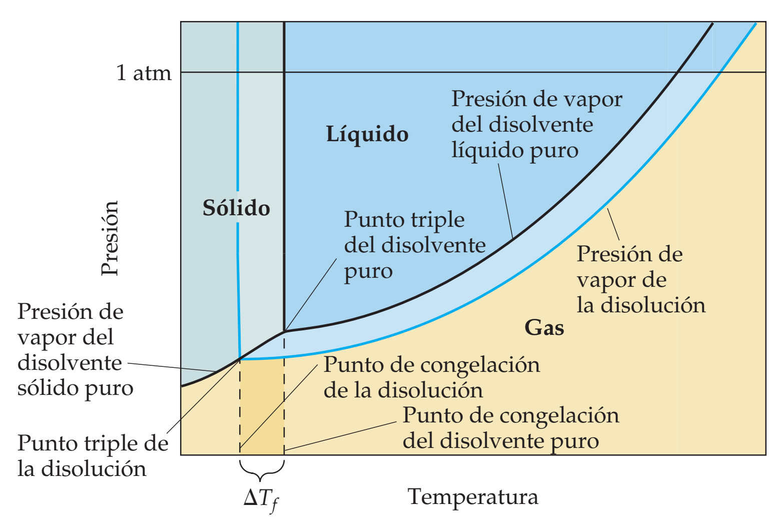
Es importante recordar que la elevación del punto de ebullición es proporcional a la concentración *total* de partículas de soluto, sin importar si las partículas son moléculas o iones. Cuando el NaCl se disuelve en agua, 2 moles de partículas de soluto (1 mol de Na^+ y 1 mol de Cl^-) se forman por cada mol de NaCl que se disuelve. Por lo tanto, una disolución acuosa de 1 m de NaCl es 1 m en Na^+ y 1 m en Cl^-, haciendo un total de 2 m en partículas de soluto. Como resultado, la elevación del punto de ebullición de una disolución acuosa de 1 m de NaCl es aproximadamente (2 m)(0.51 °C/m) = 1 °C, el doble que una disolución 1 m de un no electrolito como la sacarosa. Así, para predecir de manera adecuada el efecto de un soluto en particular sobre la elevación del punto de ebullición (o de cualquier otra propiedad coligativa), es importante saber si el soluto es un electrolito o un no electrolito. (Secciones 4.1 y 4.3)


PIÉNSELO UN POCO

Un soluto disuelto en agua ocasiona que el punto de ebullición aumente en 0.51 °C. ¿Esto significa necesariamente que la concentración del soluto es 1.0 *m*?

Disminución del punto de congelación

Las curvas de presión de vapor para las fases líquida y sólida se encuentran en el punto triple. (Sección 11.6) En la ▼ **FIGURA 13.24** se observa que la temperatura del punto triple de la disolución es más baja que la temperatura del punto triple del líquido puro, ya que la disolución tiene una presión de vapor menor que la del líquido puro.



▲ **FIGURA 13.24 Diagrama de fases que ilustra la disminución del punto de congelación.**

El punto de congelación de una disolución es la temperatura a la cual los primeros cristales del disolvente puro comienzan a formarse en equilibrio con la disolución. De la sección 11.6, recuerde que la línea que representa el equilibrio sólido-líquido crece casi verticalmente a partir del punto triple. Como la temperatura del punto triple de la disolución es menor que la del líquido puro, *el punto de congelación de la disolución es menor que el del líquido puro*. La disminución del punto de congelación ΔT_f, es una cantidad positiva que se obtiene restando el punto de congelación de la disolución del punto de congelación del disolvente puro.

Como en el caso de la elevación del punto de ebullición, ΔT_f es directamente proporcional a la molalidad del soluto:

$$\Delta T_f = K_f m \qquad [13.13]$$

Los valores de K_f, la **constante molal de disminución del punto de congelación**, para varios disolventes comunes aparecen en la tabla 13.3. Para el agua, K_f es 1.86 °C/*m*. Por lo tanto, cualquier disolución acuosa que sea 1 *m* en partículas de soluto no volátil (como de $C_6H_{12}O_6$ 1 *m* o de 0.5 *m* de NaCl) se congela a una temperatura que se ubica 1.86 °C más abajo que el punto de congelación del agua pura.

La disminución del punto de congelación ocasionada por los solutos explica el uso de los anticongelantes en los automóviles y el empleo del cloruro de calcio ($CaCl_2$) para derretir el hielo de las carreteras durante el invierno.

EJERCICIO RESUELTO 13.8 Cálculo de la elevación del punto de ebullición y de la disminución del punto de congelación

Un anticongelante para automóviles consiste en etilenglicol, $CH_2(OH)CH_2(OH)$, un no electrolito no volátil. Calcule el punto de ebullición y el punto de congelación de una disolución 25.0% en masa de etilenglicol en agua.

SOLUCIÓN

Análisis Se da información sobre una disolución que contiene 25.0% en masa de un soluto no electrolito, no volátil, y se pide calcular los puntos de ebullición y de congelación de la disolución. Para hacerlo, deben calcularse la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación.

Estrategia Para calcular la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación mediante las ecuaciones 13.12 y 13.13, se debe expresar la concentración de la disolución como molalidad. Por conveniencia, suponga que se tienen 1000 g de disolución. Como la disolución es 25% en masa de etilenglicol, las masas del etilenglicol y el agua en la disolución son 250 y 750 g, respectivamente. Con estas cantidades es posible calcular la molalidad de la disolución, la cual se emplea con las constantes molales de elevación del punto de ebullición y de disminución del punto de congelación (tabla 13.3) para determinar ΔT_b y ΔT_f. Se suma ΔT_b al punto de ebullición y se resta ΔT_f del punto de congelación del disolvente para obtener el punto de ebullición y el punto de congelación de la disolución.

Solución La molalidad de la disolución se calcula como sigue:

$$\text{Molalidad} = \frac{\text{moles de } C_2H_6O_2}{\text{kilogramos de } H_2O} = \left(\frac{250 \text{ g } C_2H_6O_2}{750 \text{ g } H_2O}\right)\left(\frac{1 \text{ mol } C_2H_6O_2}{62.1 \text{ g } C_2H_6O_2}\right)\left(\frac{1000 \text{ g } H_2O}{1 \text{ kg } H_2O}\right)$$
$$= 5.37\ m$$

Ahora se utilizan las ecuaciones 13.12 y 13.13 para calcular los cambios en los puntos de ebullición y de congelación:

$$\Delta T_b = K_b m = (0.51\ °C/m)(5.37\ m) = 2.7\ °C$$
$$\Delta T_f = K_f m = (1.86\ °C/m)(5.37\ m) = 10.0\ °C$$

Así, los puntos de ebullición y de congelación de la disolución son

$$\text{Punto de ebullición} = (\text{pe normal del disolvente}) + \Delta T_b = 100.0\ °C + 2.7\ °C = 102.7\ °C$$

$$\text{Punto de congelación} = (\text{pc normal del disolvente}) - \Delta T_f = 0.0\ °C - 10.0\ °C = -10.0\ °C$$

Comentario Observe que la disolución es líquida en un intervalo de temperatura más grande que el disolvente puro.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el punto de congelación de una disolución que contiene 0.600 kg de $CHCl_3$ y 42.0 g de eucaliptol ($C_{10}H_{18}O$), una sustancia aromática que se encuentra en las hojas de los árboles de eucalipto (véase la tabla 13.3).

Respuesta: −65.6 °C

EJERCICIO RESUELTO 13.9 **Disminución del punto de congelación de disoluciones acuosas**

Ordene las siguientes disoluciones acuosas de acuerdo con su punto de congelación esperado: 0.050 *m* de $CaCl_2$, 0.15 *m* de NaCl, 0.10 *m* de HCl, 0.050 *m* de CH_3COOH, 0.10 *m* de $C_{12}H_{22}O_{11}$.

SOLUCIÓN

Análisis Se deben ordenar cinco disoluciones acuosas de acuerdo con los puntos de congelación esperados, con base en las molalidades y las fórmulas del soluto.

Estrategia El punto de congelación más bajo corresponderá a la disolución con la mayor concentración de partículas de soluto. Para determinar la concentración total de partículas de soluto en cada caso, debe establecerse si la sustancia es un no electrolito o un electrolito y considerar el número de iones formados cuando un electrolito se ioniza.

Solución $CaCl_2$, NaCl y HCl son electrolitos fuertes, CH_3COOH (ácido acético) es un electrolito débil, y $C_{12}H_{22}O_{11}$ es un no electrolito. La molalidad de cada disolución en partículas totales es como sigue:

$$0.050\ m\ CaCl_2 \Rightarrow 0.050\ m \text{ en } Ca^{2+} \text{ y } 0.10\ m \text{ en } Cl^- \Rightarrow 0.15\ m \text{ en partículas}$$

$$0.15\ m\ NaCl \Rightarrow 0.15\ m\ Na^+ \text{ y } 0.15\ m \text{ en } Cl^- \Rightarrow 0.30\ m \text{ en partículas}$$

$$0.10\ m\ HCl \Rightarrow 0.10\ m\ H^+ \text{ y } 0.10\ m \text{ en } Cl^- \Rightarrow 0.20\ m \text{ en partículas}$$

$$0.050\ m\ CH_3COOH \Rightarrow \text{electrolito débil} \Rightarrow \text{entre } 0.050\ m \text{ y } 0.10\ m \text{ en partículas}$$

$$0.10\ m\ C_{12}H_{22}O_{11} \Rightarrow \text{no electrolito} \Rightarrow 0.10\ m \text{ en partículas}$$

Como los puntos de congelación dependen de la molalidad total de las partículas en disolución, el orden esperado es 0.15 *m* de NaCl (el punto de congelación más bajo), 0.10 *m* de HCl, 0.050 *m* de $CaCl_2$, 0.10 *m* de $C_{12}H_{22}O_{11}$ y 0.050 *m* de CH_3COOH (el punto de congelación más alto).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes solutos producirá el mayor incremento en el punto de ebullición cuando se agreguen a 1 kg de agua: 1 mol de $Co(NO_3)_2$, 2 moles de KCl, 3 moles de etilenglicol ($C_2H_6O_2$)?

Respuesta: 2 moles de KCl porque este contiene la más alta concentración de partículas, 2 *m* de K^+ y 2 *m* de Cl^-, lo que da 4 *m* en total.

Ósmosis

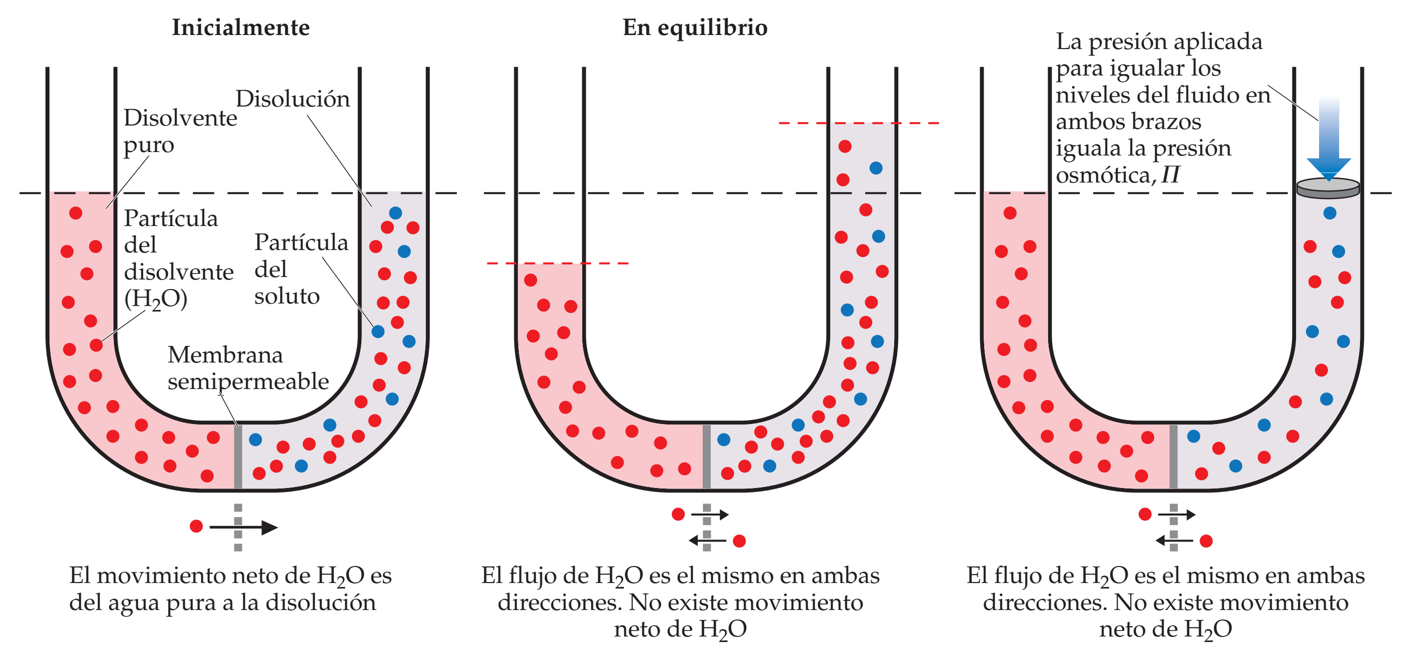
Ciertos materiales, incluidas muchas membranas de sistemas biológicos y sustancias sintéticas como el celofán, son *semipermeables*. Cuando entran en contacto con una disolución, estos materiales solo permiten que pequeñas moléculas, por ejemplo, las de agua, pasen a través de su red de minúsculos poros.

Considere una situación en la que solo las moléculas de disolvente pueden pasar a través de una membrana semipermeable colocada entre dos disoluciones de diferentes concentraciones. La rapidez a la que el disolvente pasa desde la disolución menos concentrada (menor concentración de soluto pero más alta concentración de disolvente) a la disolución más concentrada (mayor concentración de soluto pero más baja concentración de disolvente) es mayor que la rapidez en la dirección opuesta. Así, hay un movimiento neto de las moléculas del disolvente desde la disolución con una menor concentración de soluto hacia la de mayor concentración. En este proceso, llamado **ósmosis**, *el movimiento neto del disolvente siempre es hacia la disolución con la concentración de soluto más elevada*, como si las disoluciones fueran obligadas a lograr idénticas concentraciones.

La ▶ **FIGURA 13.25** muestra la ósmosis que ocurre entre una disolución acuosa y el agua pura. El tubo en U contiene agua a la izquierda y una disolución acuosa a la derecha. Existe un movimiento neto de agua a través de la membrana, de izquierda a derecha. Como resultado, los niveles de líquido en los dos brazos se vuelven distintos. Finalmente, la diferencia de presión que resulta de alturas diferentes del líquido se hace tan grande que cesa el flujo neto de agua. La presión necesaria para evitar la ósmosis de un disolvente puro a una disolución es la **presión osmótica** de la disolución. Si se aplica una presión externa igual a la presión osmótica a la disolución, los niveles del líquido en ambos brazos pueden igualarse, como se muestra en el panel derecho de la figura 13.25.

IMAGINE

Si el agua pura en el brazo izquierdo del tubo en U se sustituye por una disolución más concentrada que la del brazo derecho, ¿qué ocurrirá?



▲ **FIGURA 13.25 Ósmosis.**

La presión osmótica cumple una ley similar, en forma, a la del gas ideal, $\Pi V = nRT$, en donde Π es la presión osmótica, V es el volumen de la disolución, n es el número de moles de soluto, R es la constante del gas ideal y T es la temperatura en la escala Kelvin. De esta ecuación, se obtiene

$$\Pi = \left(\frac{n}{V}\right)RT = MRT \qquad [13.14]$$

donde M es la molaridad de la disolución. Ya que la presión osmótica para cualquier disolución depende de la concentración de la disolución, la presión osmótica es una propiedad coligativa.

Si dos disoluciones con presiones osmóticas idénticas se separan mediante una membrana semipermeable, no se presentará la ósmosis. Las dos disoluciones son *isotónicas* entre sí. Si una disolución tiene una presión osmótica menor, es *hipotónica* con respecto a la disolución más concentrada. La disolución más concentrada es *hipertónica* con respecto a la disolución diluida.


PIÉNSELO UN POCO

De dos disoluciones de KBr, una 0.5 *m* y la otra 0.20 *m*, ¿cuál es hipotónica con respecto a la otra?

La ósmosis desempeña un papel importante en los sistemas vivos. Por ejemplo, las membranas de los glóbulos rojos de la sangre son semipermeables. Si se coloca un glóbulo rojo en una disolución que es *hipertónica* con respecto a la disolución intracelular (la disolución dentro de las células), esto ocasiona que el agua salga de la célula (► **FIGURA 13.26**). Esto hace que la célula se contraiga, un proceso conocido como *crenación*. Si se coloca la célula en una disolución que es *hipotónica* con respecto al fluido intracelular, el agua entrará a la célula. Esto puede causar una ruptura de la célula, un proceso llamado *hemólisis*. A las personas que requieren fluidos corporales o reemplazo de nutrientes pero que no pueden alimentarse por vía oral, se les aplican disoluciones por infusión intravenosa (IV), que llevan los nutrientes directamente hasta las venas. Para prevenir la crenación o la hemólisis de los glóbulos rojos, las disoluciones IV deben ser isotónicas con respecto a los fluidos intracelulares de los glóbulos.

IMAGINE

Si el fluido que rodea a los glóbulos rojos del paciente está desprovisto de electrolitos, ¿qué es más probable que ocurra, la crenación o la hemólisis?

▶ **FIGURA 13.26 Ósmosis a través de la pared celular de los glóbulos rojos.**

EJERCICIO RESUELTO 13.10 Cálculos que implican a la presión osmótica

La presión osmótica promedio de la sangre es de 7.7 atm a 25 °C. ¿Qué molaridad de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) será isotónica con respecto a la sangre?

SOLUCIÓN

Análisis Se pide calcular la concentración de la glucosa en agua que sería isotónica con la sangre, puesto que la presión osmótica de la sangre a 25 °C es de 7.7 atm.

Estrategia Se dan la presión osmótica y la temperatura, así que es posible despejar la concentración a partir de la ecuación 13.14.

Solución

$$\Pi = MRT$$

$$M = \frac{\Pi}{RT} = \frac{7.7 \text{ atm}}{\left(0.0821 \frac{\text{L-atm}}{\text{mol-K}}\right)(298 \text{ K})} = 0.31\ M$$

Comentario En situaciones clínicas, las concentraciones de las disoluciones por lo general se expresan como porcentajes en masa. El porcentaje en masa de una disolución 0.31 *M* de glucosa es 5.3%. La concentración del NaCl que es isotónica con la sangre es 0.16 *M*, ya que el NaCl se ioniza para formar dos partículas, Na^+ y Cl^- (una disolución 0.155 *M* de NaCl es 0.310 *M* en partículas). Una disolución 0.16 *M* de NaCl es 0.9% en masa de NaCl. Este tipo de disolución se conoce como una disolución salina fisiológica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la presión osmótica a 20 °C de una disolución de sacarosa 0.0020 *M* ($C_{12}H_{22}O_{11}$)?

Respuesta: 0.048 atm, o 37 torr

Existen muchos ejemplos biológicos interesantes relacionados con la ósmosis. Un pepino colocado en salmuera concentrada pierde agua por ósmosis, y se encoge hasta que se convierte en un encurtido. Las personas que comen muchos alimentos salados retienen agua en los tejidos y en el espacio intercelular debido a la ósmosis. La inflamación o hinchazón resultante se conoce como *edema*. El movimiento del agua del suelo hacia dentro de las raíces de la planta se debe parcialmente a la ósmosis. Las bacterias en la carne salada o en la fruta endulzada pierden agua por ósmosis, se encogen y mueren; así se conserva la fruta.

El movimiento de una sustancia de un área de mayor concentración hacia una de menor concentración se da de forma espontánea. Las células biológicas transportan agua y otros materiales selectos a través de sus membranas, lo que permite a los nutrientes entrar y a los materiales de desecho salir. En algunos casos las sustancias se deben mover a lo largo de las membranas de la célula desde un área de baja concentración a otra de alta concentración. Este movimiento, llamado *transporte activo*, no es espontáneo, de modo que las células deben gastar energía para hacerlo.



PIÉNSELO UN POCO

¿La presión osmótica de una disolución de NaCl 0.10 *M* es mayor que, menor que o igual a la de una disolución de KBr 0.10 *M*?

Determinación de la masa molar

Las propiedades coligativas de las disoluciones son un medio útil para determinar la masa molar. Es posible utilizar cualquiera de las cuatro propiedades coligativas, como se muestra en los ejercicios resueltos 13.11 y 13.12.

EJERCICIO RESUELTO 13.11 Masa molar a partir de la disminución del punto de congelación

Se preparó una disolución de un no electrolito no volátil desconocido disolviendo 0.250 g de la sustancia en 40.0 g de CCl_4. El punto de ebullición de la disolución resultante fue 0.357 ºC más elevado que el del disolvente puro. Calcule la masa molar del soluto.

SOLUCIÓN

Análisis Nuestro objetivo es calcular la masa molar de un soluto con base en lo que se conoce sobre la elevación del punto de ebullición de su disolución en CCl_4, $\Delta T_b = 0.357$ °C, y las masas del soluto y el disolvente. La tabla 13.3 da K_b para el disolvente (CCl_4), $K_b = 5.02$ °C/*m*.

Estrategia Se utilizará la ecuación 13.12, $\Delta T_b = K_b m$, para calcular la molalidad de la disolución. Luego se empleará la molalidad y la cantidad del disolvente (40.0 g de CCl_4) para determinar el número de moles de soluto. Por último, la masa molar del soluto es igual al número de gramos por mol, de modo que se divide el número de gramos de soluto (0.250 g) entre el número de moles ya calculado.

Solución De la ecuación 13.12 se tiene

$$\text{Molalidad} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{0.357\ ^\circ\text{C}}{5.02\ ^\circ\text{C}/m} = 0.0711\ m$$

Así, la disolución contiene 0.0711 moles de soluto por kilogramo de disolvente. La disolución se preparó con 40.0 g = 0.0400 kg de disolvente (CCl_4). Por lo tanto, el número de moles de soluto en la disolución es

$$(0.0400\ \text{kg CCl}_4)\left(0.0711\ \frac{\text{mol soluto}}{\text{kg CCl}_4}\right) = 2.84 \times 10^{-3}\ \text{mol soluto}$$

La masa molar del soluto es el número de gramos por mol de la sustancia:

$$\text{Masa molar} = \frac{0.250\ \text{g}}{2.84 \times 10^{-3}\ \text{mol}} = 88.0\ \text{g/mol}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El alcanfor ($C_{10}H_{16}O$) funde a 179.8 °C y tiene una constante de disminución del punto de congelación particularmente grande, $K_f = 40.0$ °C/*m*. Al disolver 0.186 g de una sustancia orgánica de masa molar desconocida en 22.01 g de alcanfor líquido, se encontró que el punto de congelación de la mezcla es de 176.7 °C. ¿Cuál es la masa molar del soluto?

Respuesta: 110 g/mol

EJERCICIO RESUELTO 13.12 Masa molar a partir de la presión osmótica

Se midió la presión osmótica de una disolución acuosa de cierta proteína para determinar la masa molar de esta última. La disolución contiene 3.50 mg de proteína disuelta en agua suficiente para formar 5.00 mL de disolución. Se encontró que la presión osmótica de la disolución a 25 °C era 1.54 torr. Considerando la proteína como un no electrolito, calcule su masa molar.

SOLUCIÓN

Análisis Nuestro objetivo es calcular la masa molar de una proteína de masa molecular elevada, a partir de su presión osmótica; se conocen la masa de la proteína y el volumen de la disolución.

Estrategia Se dan la temperatura ($T = 25$ °C) y la presión osmótica ($\Pi = 1.54$ torr), y también se conoce el valor de R de manera que es posible utilizar la ecuación 13.14 para calcular la molaridad de la disolución, M. Para hacerlo, se debe convertir la temperatura de °C a K y la presión osmótica de torr a atm. Después se utiliza la molaridad y el volumen de la disolución (5.00 mL) para determinar el número de moles de soluto. Por último, se obtiene la masa molar dividiendo la masa del soluto (3.50 mg) entre el número de moles del soluto.

Solución Si la molaridad se despeja de la ecuación 13.14, resulta

$$\text{Molaridad} = \frac{\Pi}{RT} = \frac{(1.54\ \text{torr})\left(\dfrac{1\ \text{atm}}{760\ \text{torr}}\right)}{\left(0.0821\dfrac{\text{L-atm}}{\text{mol-K}}\right)(298\ \text{K})} = 8.28 \times 10^{-5}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Ya que el volumen de la disolución es de 5.00 mL $= 5.00 \times 10^{-3}$ L, el número de moles de la proteína debe ser

$$\text{Moles} = (8.28 \times 10^{-5}\ \text{mol/L})(5.00 \times 10^{-3}\ \text{L}) = 4.14 \times 10^{-7}\ \text{mol}$$

La masa molar es el número de gramos por mol de sustancia. La muestra tiene una masa de 3.50 mg $= 3.50 \times 10^{-3}$ g. La masa molar es el número de gramos dividido entre el número de moles:

$$\text{Masa molar} = \frac{\text{gramos}}{\text{moles}} = \frac{3.50 \times 10^{-3}\ \text{g}}{4.14 \times 10^{-7}\ \text{mol}} = 8.45 \times 10^{3}\ \text{g/mol}$$

Comentario Debido a que las presiones pequeñas se pueden medir con facilidad y exactitud, las mediciones de la presión osmótica ofrecen una forma útil para determinar las masas molares de las moléculas grandes.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de 2.05 g de poliestireno con una longitud de cadena uniforme del polímero se disolvió en suficiente tolueno para formar 0.100 L de disolución. Se encontró que la presión osmótica de esta disolución era de 1.21 kPa a 25 °C. Calcule la masa molar del poliestireno.

Respuesta: 4.20×10^{4} g/mol

UNA MIRADA DE CERCA

PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LAS DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

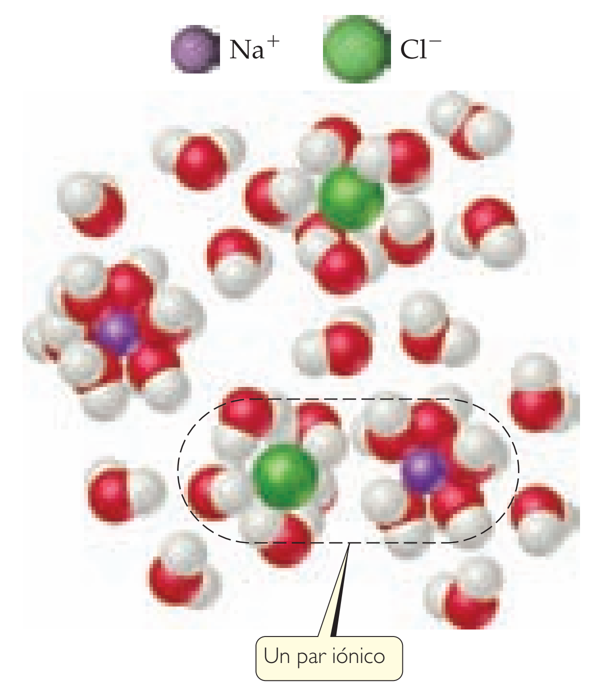
Las propiedades coligativas de las disoluciones dependen de la concentración *total* de las partículas del soluto, independientemente de si las partículas son iones o moléculas. Así, se esperaría que una disolución de NaCl 0.100 *m* presente una disminución de su punto de congelación de (0.200 *m*)(1.86 °C/*m*) = 0.372 °C, debido a que es 0.100 *m* de Na^{+}(*ac*) y 0.100 *m* de Cl^{-}(*ac*). Sin embargo, la disminución del punto de congelación registrada es de solo 0.348 °C y la situación es similar para otros electrolitos fuertes. Por ejemplo, una disolución de KCl 0.100 *m* se congela a −0.344 °C.

La diferencia entre las propiedades coligativas esperadas y las observadas en los electrolitos fuertes se debe a las atracciones electrostáticas entre los iones. Mientras los iones se mueven dentro de la disolución, los iones de carga opuesta hacen colisión y se "mantienen juntos" por breves momentos. Mientras permanecen juntos, se comportan como una sola partícula llamada *par iónico* (▶ **FIGURA 13.27**). Por lo tanto, el número de partículas independientes es reducido, lo que provoca una reducción en la disminución del punto de congelación (así como en la elevación del punto de ebullición, la reducción de la presión de vapor y la presión osmótica).

Una medida del grado al cual los electrolitos se disocian es el *factor de Van't Hoff*, *i*. Este factor es la relación del valor real de una propiedad coligativa con respecto al valor calculado, suponiendo que la sustancia es un no electrólito. Por ejemplo, mediante la disminución del punto de congelación, se tiene

$$i = \frac{\Delta T_f\,(\text{medido})}{\Delta T_f\,(\text{calculado para el no electrólito})} \qquad [13.15]$$

Es posible determinar el valor ideal de *i* para una sal a partir del número de iones por unidad formular. Por ejemplo, para el NaCl, el factor límite de Van't Hoff es igual a 2 porque el NaCl consiste en un Na^{+} y un Cl^{-} por unidad fórmula; para el K_2SO_4 es 3 ya que el K_2SO_4 consiste en dos K^{+} y un SO_4^{2-}. En ausencia de cualquier información con respecto al valor real de *i* para una disolución, en los cálculos se utilizará el valor límite.



▲ **FIGURA 13.27 Pares iónicos y propiedades coligativas.** Una disolución de NaCl contiene no solo iones Na^{+}(*ac*) y Cl^{-}(*ac*) separados, sino también pares iónicos.

Dos tendencias son evidentes en la ▶ TABLA 13.4, la cual da los factores de Van't Hoff para distintas sustancias a diluciones diferentes. Primero, la dilución afecta el valor de *i* para los electrolitos; cuanto más diluida esté la disolución, más se aproximará *i* al valor ideal o límite. Así, el grado de apareamiento iónico en las disoluciones de electrolitos disminuye durante la dilución. Segundo, cuanto menores sean las cargas en los iones, menor será la desviación de *i* de su valor limitante porque el grado de apareamiento iónico disminuye al disminuir las cargas iónicas. Ambas tendencias son congruentes con los fundamentos de la electrostática: la fuerza de interacción entre partículas cargadas disminuye al incrementarse la separación entre ellas y al disminuir sus cargas.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 13.83, 13.84, 13.103, 13.105

TABLA 13.4 • Factores de Van't Hoff para varias sustancias a 25 °C

	Concentración			
Compuesto	**0.100 *m***	**0.0100 *m***	**0.00100 *m***	**Valor límite**
Sacarosa	1.00	1.00	1.00	1.00
NaCl	1.87	1.94	1.97	2.00
K_2SO_4	2.32	2.70	2.84	3.00
$MgSO_4$	1.21	1.53	1.82	2.00

13.6 COLOIDES

Cuando las partículas de arcilla finamente divididas se dispersan en el agua, en algún momento se sedimentan debido a la gravedad. Las partículas dispersas de arcilla son más grandes que la mayoría de las moléculas y constan de muchos miles o incluso millones de átomos. En cambio, las partículas dispersadas en una disolución (iones en una disolución salina, digamos, o moléculas de glucosa en una disolución azucarada) son mucho más pequeñas. Entre estos extremos se encuentran partículas dispersadas que son más grandes que las moléculas comunes, pero no tan grandes como para que los componentes de la mezcla se separen por la influencia de la gravedad. A estos tipos intermedios de dispersiones se les llama **dispersiones coloidales** o simplemente **coloides**. Los coloides forman la línea divisoria entre las disoluciones y las mezclas heterogéneas. Al igual que las disoluciones, los coloides pueden ser gases, líquidos o sólidos. En la ▼ TABLA 13.5 se presentan ejemplos de cada uno.

El tamaño de las partículas puede utilizarse para clasificar una mezcla como un coloide o como una disolución. El diámetro de las partículas coloidales tiene una variación de 5 a 1000 nm; las partículas del soluto tienen diámetros menores a 5 nm. La partícula coloidal incluso podría consistir en una molécula gigante individual. Por ejemplo, la molécula de hemoglobina transporta oxígeno en la sangre, y tiene dimensiones moleculares de $6.5 \times 5.5 \times 5.0$ nm y una masa molar de 64,500 g/mol.

Aunque las partículas coloidales pueden ser tan pequeñas que la dispersión pareciera uniforme incluso bajo un microscopio, son lo suficientemente grandes para dispersar la luz. En consecuencia, la mayoría de los coloides tienen aspecto turbio u opaco a menos que estén muy diluidos. (La leche homogeneizada es un coloide). Además, debido a que dispersan la luz, se puede ver un haz de luz que pasa a través de una suspensión coloidal (▶ FIGURA 13.28). La dispersión de la luz por las partículas coloidales, conocida como **efecto Tyndall**, hace posible ver el haz de luz de un automóvil sobre un camino polvoriento o la luz solar a través del

TABLA 13.5 • Tipos de coloides

Fase del coloide	Sustancia dispersora (como disolvente)	Sustancia dispersa (como soluto)	Tipo de coloide	Ejemplo
Gas	Gas	Gas	—	Ninguno (todos son disoluciones)
Gas	Gas	Líquido	Aerosol	Niebla
Gas	Gas	Sólido	Aerosol	Humo
Líquido	Líquido	Gas	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquido	Líquido	Emulsión	Leche
Líquido	Líquido	Sólido	Solvente	Pintura
Sólido	Sólido	Gas	Espuma sólida	Malvavisco
Sólido	Sólido	Líquido	Emulsión sólida	Mantequilla
Sólido	Sólido	Sólido	Solvente sólido	Vidrio de rubí



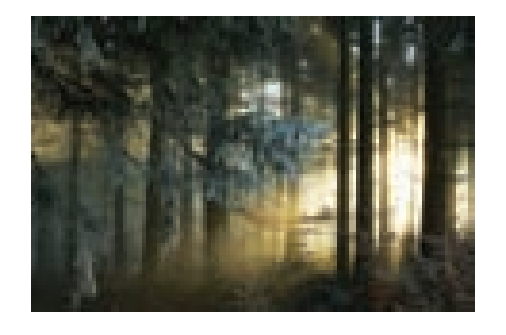
▶ **FIGURA 13.28 Efecto Tyndall en el laboratorio.** El vaso de la derecha contiene una suspensión coloidal; el de la izquierda contiene una disolución

follaje del bosque (▼ **FIGURA 13.29**). No todas las longitudes de onda tienen el mismo grado de dispersión. Los colores en el extremo violeta del espectro visible se dispersan más que los del extremo rojo. Como resultado, se pueden apreciar puestas de Sol de color rojo brillante cuando este se encuentra cerca del horizonte y el aire contiene polvo, humo u otras partículas de tamaño coloidal.

Coloides hidrofílicos e hidrofóbicos

Los coloides más importantes son aquellos en los cuales el medio de dispersión es el agua. Estos coloides puede ser **hidrofílicos** (afines con el agua) o **hidrofóbicos** (sin afinidad con el agua). Los coloides hidrofílicos son en su mayoría como las disoluciones ya explicadas. En el cuerpo humano, las moléculas demasiado grandes que forman sustancias tan importantes como las enzimas y los anticuerpos se mantienen en suspensión por la interacción con las moléculas de agua circundantes. La molécula hidrofílica se pliega de tal forma que sus grupos hidrofóbicos se mantienen apartados de las moléculas de agua, en el "interior" de la molécula plegada, mientras que sus grupos hidrofílicos polares se encuentran en la superficie e interactúan con las moléculas de agua. Por lo general, estos grupos hidrofílicos contienen oxigeno o nitrógeno y a menudo tienen carga (▶ **FIGURA 13.30**).

Los coloides hidrofóbicos se pueden dispersar en agua solo si se estabilizan de alguna manera. De lo contrario, su natural falta de afinidad con el agua ocasiona que se separen de ella. Un método de estabilización implica la adsorción de iones sobre la superficie de las partículas hidrofóbicas (▶ **FIGURA 13.31**). (La ***ad****sorción* significa adherencia a una superficie. Difiere de la ***ab****sorción*, una acción que significa pasar al interior, como cuando una esponja absorbe agua). Estos iones adsorbidos interactúan con el agua y, de esta manera, estabilizan al coloide. Al mismo tiempo, la repulsión entre los iones adsorbidos en la vecindad de las partículas coloidales mantiene juntas a las partículas en lugar de que estas se dispersen en el agua.

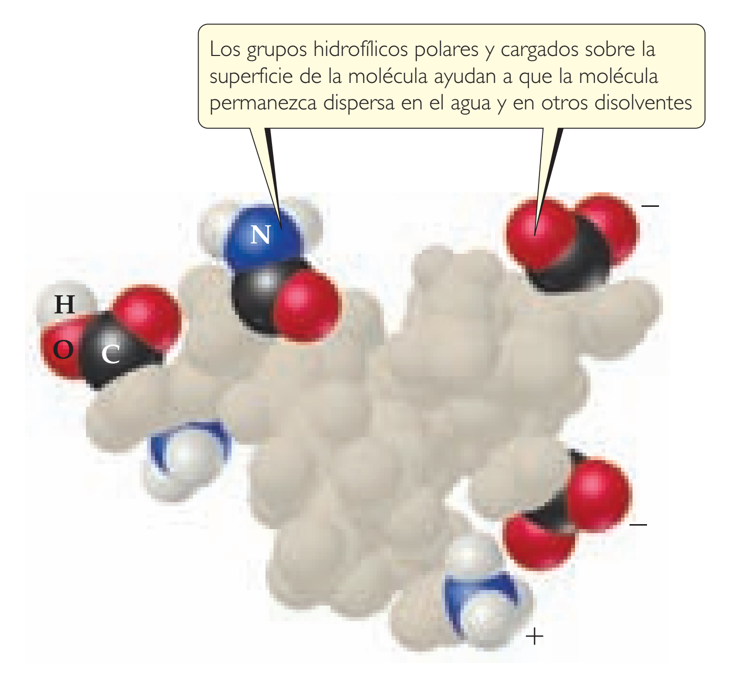




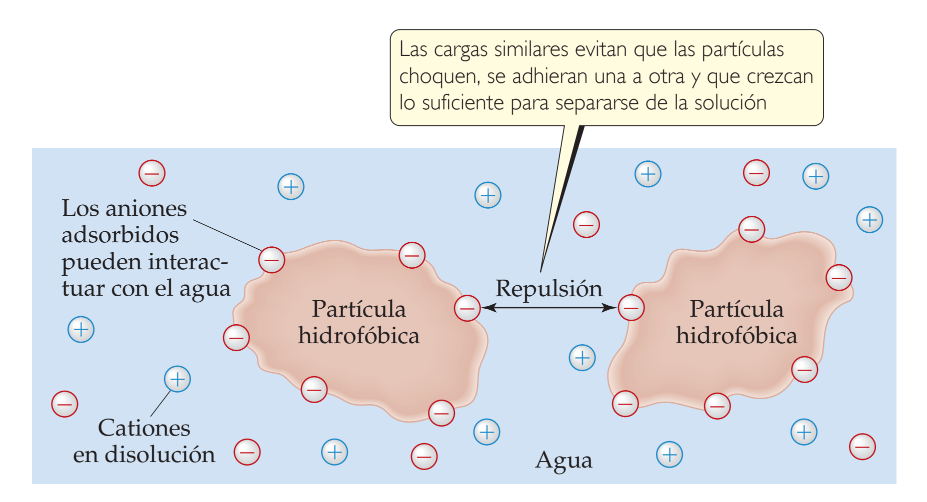
▶ **FIGURA 13.29 Efecto Tyndall en la naturaleza.**

IMAGINE

¿Cuál es la composición química de los grupos que portan una carga negativa?



▲ **FIGURA 13.30** **Partícula coloidal hidrofílica.** Ejemplos de los grupos hidrofílicos que ayudan a mantener a una molécula gigante (macromolécula) suspendida en agua.



▲ **FIGURA 13.31** **Coloides hidrofóbicos estabilizados por aniones adsorbidos.**

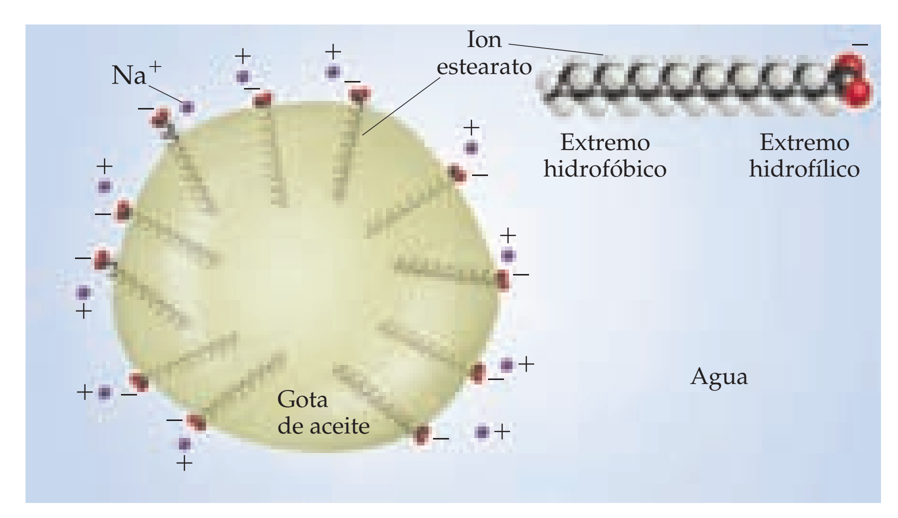
Los coloides hidrofóbicos también se pueden estabilizar mediante grupos hidrofílicos en sus superficies. Por ejemplo, las gotas pequeñas de aceite son hidrofóbicas, de modo que no permanecen suspendidas en el agua. En lugar de ello, se agregan y forman un aceite resbaladizo en la superficie del agua. El estearato de sodio (▶ **FIGURA 13.32**), o cualquier sustancia similar que tenga un extremo que sea hidrofílico (ya sea polar, o cargado) y uno que sea hidrofóbico (no polar), estabilizará una suspensión de aceite en agua. La estabilización resulta de la interacción de los extremos hidrofóbicos de los iones estearato con las gotas de aceite y los extremos hidrofílicos con el agua.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué las gotas de aceite estabilizadas con el estearato de sodio no se coagularon para formar gotas de aceite más grandes?

IMAGINE

¿Qué clase de fuerza intermolecular atrae al ion estearato a la gota de aceite?



▲ **FIGURA 13.32 Estabilización de una emulsión de aceite en agua mediante iones estearato.**

La estabilización de los coloides tiene una aplicación interesante en nuestro propio sistema digestivo. Cuando las grasas de nuestra dieta llegan al intestino delgado, una hormona provoca que la vesícula biliar excrete un fluido llamado bilis. Entre los componentes de la bilis existen compuestos que tienen estructuras químicas similares al estearato de sodio; es decir, tienen un extremo hidrofílico (polar) y un extremo hidrofóbico (no polar). Estos compuestos emulsionan las grasas presentes en el intestino y, de esta manera, permiten la digestión y la absorción de las vitaminas solubles en la grasa a través de la pared intestinal. El término *emulsionar* significa "formar una emulsión", una suspensión de un líquido dentro de otro, por ejemplo, como en la leche (tabla 13.5). Una sustancia que ayuda en la formación de una emulsión se denomina agente emulsionante. Si lee las etiquetas de los alimentos y de otros materiales, encontrará que existe una variedad de sustancias químicas que se utilizan como agentes emulsionantes. Por lo general, estos químicos tienen un extremo hidrofílico y uno hidrofóbico.

Eliminación de las partículas coloidales

Con frecuencia se deben eliminar las partículas coloidales de un medio dispersor, como en la eliminación del humo de las chimeneas industriales o la grasa de la leche. Debido a que las partículas coloidales son tan pequeñas para separarse mediante la filtración simple, se deben hacer más grandes mediante un proceso llamado *coagulación*. Entonces las partículas coaguladas se pueden separar por filtración o solo se les permite sedimentarse para que se separen del medio dispersor.

Al calentar la dispersión coloidal o al adicionar un electrolito, se logra la coagulación. El calentamiento incrementa el movimiento de las partículas y, por lo tanto, el número de colisiones. Las partículas crecen en tamaño al permanecer juntas después de colisionar. La adición de electrolitos neutraliza las cargas superficiales de las partículas, eliminando así las repulsiones electrostáticas que evitan que se aglomeren. Por ejemplo, cuando los ríos desembocan en los océanos, la arcilla suspendida en el río se deposita como un delta cuando se mezcla con los electrolitos en el agua salada.

Las membranas semipermeables sirven también para separar los iones de las partículas coloidales porque los iones pueden pasar a través de la membrana pero las partículas coloidales no. A este tipo de separación se le conoce como *diálisis* y se utiliza para purificar la sangre mediante máquinas de riñón artificial. Por lo general, nuestros riñones eliminan de la sangre los productos de desecho. En una máquina de riñón artificial, la sangre circula a través del tubo de diálisis inmerso en una disolución lavadora. Esta disolución contiene las mismas concentraciones y tipos de iones de la sangre, pero no de los productos de desecho. Por lo tanto, se lleva a cabo la diálisis de los desechos hacia fuera de la sangre, pero las partículas coloidales grandes como las proteínas no lo hacen.

LA QUÍMICA Y LA VIDA

ANEMIA DE CÉLULAS FALCIFORMES

Nuestra sangre contiene una proteína compleja llamada *hemoglobina*, que transporta el oxígeno desde los pulmones hacia otras partes de nuestro cuerpo. En la enfermedad genética conocida como *anemia de células falciformes*, las moléculas de hemoglobina son anormales y tienen una solubilidad menor, específicamente en su forma no oxigenada. Como consecuencia, hasta 85% de la hemoglobina en los glóbulos rojos cristaliza y se separa de la disolución.

La causa de la insolubilidad es un cambio estructural en una parte de un aminoácido. Las moléculas normales de hemoglobina tienen un aminoácido con la cadena $—CH_2CH_2COOH$:

$$—CH_2—CH_2—\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}—OH$$

Normal   Normal

La polaridad del grupo $—COOH$ contribuye a la solubilidad de la mo-lécula de hemoglobina en agua. En las moléculas de hemoglobina de las personas que padecen de anemia de células falciformes, la cadena $—CH_2CH_2COOH$ está ausente y, en su lugar, solo se encuentra el grupo no polar (hidrofóbico) $—CH(CH_3)_2$:

$$\begin{array}{l}—CH—CH_3\\ \ \ |\\ \ \ CH_3\end{array}$$

Anormal   Anormal

Este cambio da lugar a la agregación de esta forma defectuosa de la hemoglobina dentro de partículas demasiado grandes como para permanecer suspendidas en los fluidos biológicos. Esto también provoca la distorsión de las células hasta darles una forma de hoz, como se muestra en la ▼ **FIGURA 13.33**. Las células en forma de hoz tienden a obstruir los capilares, causando dolor intenso, debilidad y el deterioro gradual de los órganos vitales. La enfermedad es hereditaria, y si ambos padres llevan los genes portadores, es muy probable que sus hijos solo tengan hemoglobina anormal.



▲ **FIGURA 13.33 Células de glóbulos rojos normales y en forma de hoz.** Las células de glóbulos rojos normales son de aproximadamente 1×10^{-3} mm de diámetro.

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO Conjunción de conceptos

Una disolución de 0.100 L se prepara disolviendo 0.441 g de $CaCl_2(s)$ en agua. ***a***) Calcule la presión osmótica de esta disolución a 27 °C, suponiendo que está completamente disociada en sus iones componentes. ***b***) La presión osmótica medida de esta disolución es igual a 2.56 atm a 27 °C. Explique por qué es menor que el valor calculado en *a*) y determine el factor de Van't Hoff, *i*, para el soluto en esta disolución. (Véase el recuadro "Una mirada de cerca", en la sección 13.5, sobre las propiedades coligativas de las disoluciones de electrolitos). ***c***) La entalpía de la disolución para el $CaCl_2$ es $\Delta H = -81.3$ kJ/mol. Si la temperatura final de la disolución es 27 °C, ¿cuál fue su temperatura inicial? (Suponga que la densidad de la disolución es de 1.00 g/mL, que su calor específico es de 4.18 J/g-K y que la disolución no libera calor hacia el entorno).

SOLUCIÓN

a) La presión osmótica está dada por la ecuación 13.14, $\Pi = MRT$. Se conoce la temperatura, $T = 27\ °C = 300$ K, y la constante de los gases, $R = 0.0821$ L-atm/mol-K. La molaridad de la disolución se calcula a partir de la masa de $CaCl_2$ y el volumen de la disolución:

$$\text{Molaridad} = \left(\frac{0.441 \text{ g } CaCl_2}{0.100 \text{ L}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol } CaCl_2}{110 \text{ g } CaCl_2}\right) = 0.0397 \text{ mol } CaCl_2/L$$

Los compuestos iónicos solubles son electrolitos fuertes. (Secciones 4.1 y 4.3) Así, el $CaCl_2$ consta de cationes metálicos (Ca^{2+}) y de aniones no metálicos (Cl^-). Cuando está completamente disociado, cada unidad de $CaCl_2$ forma tres iones (un Ca^{2+} y dos Cl^-). Entonces, la concentración total de iones en la disolución es (3)(0.0397 *M*) = 0.119 *M* y la presión osmótica calculada es

$$\Pi = MRT = (0.119 \text{ mol/L})(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(300 \text{ K}) = 2.93 \text{ atm}$$

***b*)** Los valores reales de las propiedades coligativas de los electrolitos son menores que los calculados, debido a que las interacciones electrostáticas entre los iones limitan sus movimientos independientes. En este caso, el factor de Van't Hoff, el cual mide el grado en que los electrolitos realmente se disocian en iones, está dado por

$$i = \frac{\Pi\,(\text{medida})}{\Pi\,(\text{calculada para el no electrolito})}$$

$$= \frac{2.56\ \text{atm}}{(0.0397\ \text{mol/L})(0.0821\ \text{L-atm/mol-K})(300\ \text{K})} = 2.62$$

Así, la disolución se comporta como si el $CaCl_2$ se hubiera disociado en 2.62 partículas, en lugar del ideal 3.

***c*)** Si la disolución es 0.0397 *M* en $CaCl_2$ y tiene un volumen total de 0.100 L, el número de moles de soluto es (0.100 L)(0.0397 mol/L) = 0.00397 mol. De este modo, la cantidad de calor generado al formarse la disolución es (0.00397 mol)(−81.3 kJ/mol) = −0.323 kJ. La disolución absorbe este calor, ocasionando que su temperatura aumente. La relación entre el cambio de temperatura y el calor está dada por la ecuación 5.22:

$$q = (\text{calor específico})(\text{gramos})(\Delta T)$$

El calor absorbido por la disolución es $q = +0.323$kJ = 323 J. La masa de 0.100 L de disolución es (100 mL)(1.00 g/mL) = 100 g (a tres cifras significativas). Por lo tanto, el cambio de temperatura es

$$\Delta T = \frac{q}{(\text{calor específico de la disolución})(\text{gramos de disolución})}$$

$$= \frac{323\ \text{J}}{(4.18\ \text{J/g-K})(100\ \text{g})} = 0.773\ \text{K}$$

Un intervalo de un kelvin tiene la misma magnitud que el intervalo de un grado Celsius. (Sección 1.4) Como la temperatura de la disolución aumenta en 0.773 °C, la temperatura inicial era 27.0 °C – 0.773 °C = 26.2 °C.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

SECCIÓN 13.1 Las disoluciones se forman cuando una sustancia se dispersa de manera uniforme a través de otra. A la interacción de atracción de las moléculas de disolvente con el soluto se le llama **solvatación**. Cuando el disolvente es agua, la interacción se denomina **hidratación**. La disolución de sustancias iónicas en agua se promueve por la hidratación de iones separados mediante las moléculas polares de agua. El cambio de entalpía total con respecto a la formación de una disolución podría ser positivo o negativo. La formación de una disolución se ve favorecida tanto por un cambio de entropía positivo, correspondiente a una dispersión incrementada de los componentes de la disolución, como por un cambio de entalpía negativo, lo que indica un proceso exotérmico.

SECCIÓN 13.2 El equilibrio entre una disolución saturada y un soluto no disuelto es dinámico; el proceso de disolución y el proceso inverso, **cristalización**, ocurren de manera simultánea. En una disolución en equilibrio con el soluto no disuelto, los dos procesos suceden a igual rapidez, dando una disolución **saturada**. Si hay menos soluto presente del necesario para saturar la disolución, la disolución es **no saturada**. Cuando la concentración del soluto es mayor que el valor de la concentración de equilibrio, la disolución está **sobresaturada**. Esta es una condición inestable y habrá separación de soluto de la disolución si el proceso se inicia mediante un cristal semilla de soluto. La cantidad de soluto necesaria para formar una disolución saturada a cualquier temperatura en particular es la **solubilidad** de ese soluto a tal temperatura.

SECCIÓN 13.3 La solubilidad de una sustancia en otra depende de la tendencia de los sistemas a volverse más aleatorios, al hacerse más dispersos en el espacio, y de las energías intermoleculares relativas soluto-soluto y disolvente-disolvente, comparadas con las interacciones soluto-disolvente. Los solutos iónicos y polares tienden a disolverse en disolventes polares, y los solutos no polares tienden a disolverse en disolventes no polares ("sustancias similares disuelven sustancias similares"). Los líquidos que se mezclan en todas las proporciones son **miscibles**; aquellos que no se disuelven de manera significativa unos en otros son **inmiscibles**. Con frecuencia, las interacciones por enlace de hidrógeno entre el soluto y el disolvente desempeñan una función importante para la determinación de la solubilidad; por ejemplo, el etanol y el agua, cuyas moléculas forman enlaces de hidrógeno entre sí, son miscibles. Por lo general, las solubilidades de los gases en un líquido son proporcionales a la presión del gas sobre la disolución, como lo expresa la **ley de Henry**: $S_g = kP_g$. Las solubilidades de la mayoría de los solutos en agua aumentan a medida que la temperatura de la disolución se incrementa. En contraste, las solubilidades de los gases en agua por lo general disminuyen cuando la temperatura aumenta.

SECCIÓN 13.4 Las concentraciones de disoluciones se expresan de manera cuantitativa mediante diversas medidas, incluyendo el **porcentaje de masa** [(masa del soluto/masa de la disolución) $\times 10^2$], **partes por millón** (**ppm**), **partes por billón** (**ppb**) y la fracción molar. La **molaridad**, *M*, se define como moles de soluto por litro de disolución; la **molalidad**, *m*, se define como moles de soluto por kg de disolvente. La molaridad se puede convertir a otras unidades de concentración si se conoce la densidad de la disolución.

SECCIÓN 13.5 Una propiedad física de una disolución que depende de la concentración de las partículas de soluto presentes, sin importar la naturaleza del soluto, es una **propiedad coligativa**. Las propiedades coligativas incluyen la disminución de la presión de vapor, la disminución del punto de congelación, la elevación del punto de ebullición y la presión osmótica. La **ley de Raoult** expresa la disminución de la presión de vapor. Una **disolución ideal** cumple la ley de Raoult. Las diferencias en las fuerzas intermoleculares entre un disolvente-soluto, al compararlas con las de disolvente-disolvente y soluto-soluto, son la causa de que muchas disoluciones se alejen del comportamiento ideal.

Una disolución que contiene un soluto no volátil tiene un punto de ebullición más alto que el disolvente puro. La **constante molal de elevación del punto de ebullición**, K_b, representa el aumento en el punto de ebullición para una disolución 1 *m* de partículas de soluto al compararlas con el disolvente puro. De manera similar, la **constante molal de disminución del punto de congelación**, K_f, mide la disminución del punto de congelación de una disolución para una disolución 1 *m* de las partículas de soluto. Los cambios de temperatura están dados por las ecuaciones $\Delta T_b = K_b m$ y $\Delta T_f = K_f m$. Cuando el NaCl se disuelve en agua, se forman dos moles de partículas del soluto por cada mol de sal disuelta. De esta manera, el punto de ebullición o el punto de congelación aumentan o disminuyen, respectivamente, aproximadamente al doble que en el caso de una disolución de no electrolito con la misma concentración. Se aplican consideraciones similares a otros electrolitos fuertes.

Ósmosis es el movimiento de las moléculas de disolvente a través de una membrana semipermeable desde una disolución menos concentrada a una disolución más concentrada. Este movimiento neto de disolvente genera una **presión osmótica**, Π, que se mide en unidades de presión de gas, como atm. La presión osmótica de una disolución es proporcional a la molaridad de la disolución: $\Pi = MRT$. La ósmosis es un proceso muy importante en los sistemas vivos, en los cuales las paredes de las células actúan como membranas semipermeables, permitiendo el paso del agua pero restringiendo el paso de componentes iónicos y macromoleculares.

SECCIÓN 13.6 Las partículas que son grandes en la escala molecular pero lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas de manera indefinida en un sistema disolvente forman **coloides**, o **dispersiones coloidales**. Los coloides, que son intermedios entre las disoluciones y las mezclas heterogéneas, tienen muchas aplicaciones prácticas. Una propiedad física útil de los coloides, la dispersión de la luz visible, se conoce como el **efecto Tyndall**. Los coloides acuosos se clasifican en **hidrofílicos** o **hidrofóbicos**. Los coloides hidrofílicos son comunes en los organismos vivos, en los cuales agregados moleculares grandes (enzimas, anticuerpos) permanecen suspendidos debido a que tienen muchos grupos atómicos polares, o cargados, en sus superficies que interactúan con el agua. Los coloides hidrofóbicos, como las gotas pequeñas de aceite, pueden permanecer suspendidos a través de la adsorción de partículas cargadas en sus superficies.

HABILIDADES CLAVE

- Describir cómo los cambios de entalpía y de entropía afectan la formación de disoluciones. (Sección 13.1)
- Describir la relación entre las fuerzas intermoleculares y la solubilidad, incluyendo el uso de la regla “sustancias similares disuelven sustancias similares”. (Secciones 13.1 y 13.3)
- Describir el papel del equilibrio en el proceso de la disolución y su relación con la solubilidad de un soluto. (Sección 13.2)
- Describir el efecto de la temperatura en la solubilidad de los sólidos y de los gases. (Sección 13.3)
- Describir la relación entre la presión parcial de un gas y su solubilidad. (Sección 13.3)
- Calcular la concentración de una disolución en términos de molaridad, molalidad, fracción molar, composición porcentual y partes por millón, y poder realizar conversión entre ellas. (Sección 13.4)
- Describir qué es una propiedad coligativa y explicar la diferencia entre los efectos de los no electrolitos y los electrolitos en las propiedades coligativas. (Sección 13.5)
- Calcular la presión de vapor de un disolvente sobre una disolución. (Sección 13.5)
- Calcular la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación de una disolución. (Sección 13.5)
- Calcular la presión osmótica de una disolución. (Sección 13.5)
- Explicar la diferencia entre una disolución y un coloide. (Sección 13.6)

ECUACIONES CLAVE

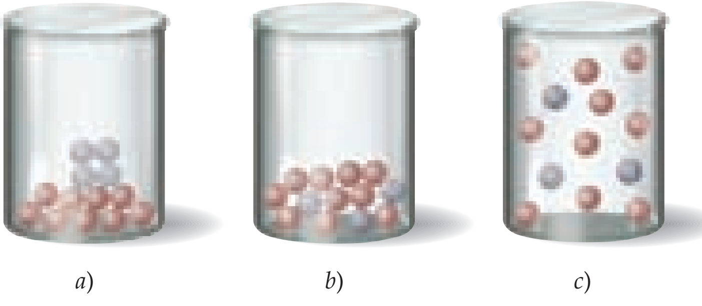
- $S_g = kP_g$ [13.4] Ley de Henry, relaciona la solubilidad de un gas con la presión parcial
- $\% \text{ en masa del componente} = \dfrac{\text{masa del componente en la disolución}}{\text{masa total de la disolución}} \times 100$ [13.5] Define la concentración en términos del porcentaje en masa
- $\text{ppm del componente} = \dfrac{\text{masa del componente en la disolución}}{\text{masa total de la disolución}} \times 10^6$ [13.6] Define la concentración en términos de partes por millón (ppm)
- $\text{Fracción molar del componente} = \dfrac{\text{moles del componente}}{\text{moles totales de todos los componentes}}$ [13.7] Define la concentración en términos de la fracción molar
- $\text{Molaridad} = \dfrac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$ [13.8] Define la concentración en términos de molaridad
- $\text{Molalidad} = \dfrac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de disolvente}}$ [13.9] Define la concentración en términos de molalidad
- $P_{\text{disolución}} = X_{\text{disolvente}} P^{\circ}_{\text{disolvente}}$ [13.10] Ley de Raoult, calcula la presión de vapor del disolvente sobre una disolución
- $\Delta T_b = K_b m$ [13.12] Calcula la elevación del punto de ebullición de una disolución

- $\Delta T_f = K_f m$ [13.13] Calcula la disminución del punto de congelación de una disolución
- $\Pi = \left(\frac{n}{V}\right)RT = MRT$ [13.14] Calcula la presión osmótica de una disolución.

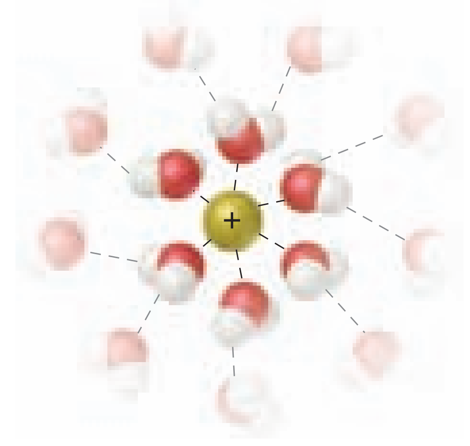
EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

13.1 Clasifique el contenido de los siguientes contenedores en orden de entropía creciente [Sección 13.1]



13.2 Esta figura muestra la interacción de un catión con moléculas de agua circundantes.

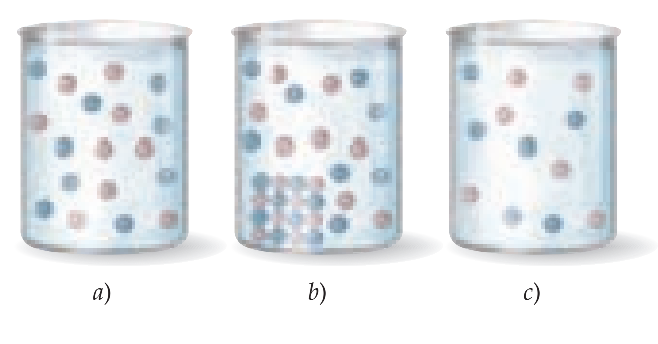


¿Esperaría que la energía de la interacción ion-disolvente sea mayor para Na^+ o para Li^+? Explique. [Sección 13.1]

13.3 ¿Cómo afecta la energía de red de un sólido iónico a su solubilidad en agua? [Sección 13.1]

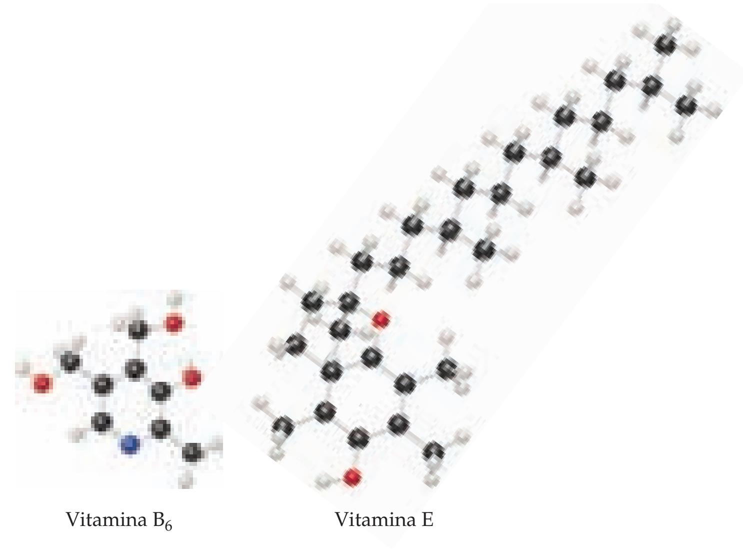
13.4 Una cantidad del sólido azul a la izquierda en la figura 13.7 se coloca en un horno y se calienta por un tiempo. Lentamente se torna de azul al blanco del sólido de la derecha. ¿Qué ocurrió? [Sección 13.1]

13.5 ¿Cuál de las siguientes es la mejor representación de una disolución saturada? Explique su razonamiento. [Sección 13.2]



13.6 La solubilidad del Xe en agua a 1 atm de presión y a 20 °C es de aproximadamente 5×10^{-3} *M*. Compare esto con las solubilidades del Ar y del Kr en agua (tabla 13.1) y explique qué propiedades de los átomos de gas raro explican la variación en la solubilidad. [Sección 13.3]

13.7 A continuación se muestran las estructuras de las vitaminas E y B_6. Prediga cuál es más soluble en agua y cuál es más soluble en grasa. Explique. [Sección 13.3]



13.8 Si desea preparar una disolución de CO en agua a 25 °C en la cual la concentración de CO es de 2.5 m*M*, ¿qué presión de CO necesitará utilizar? (Véase la figura 13.19). [Sección 13.3]

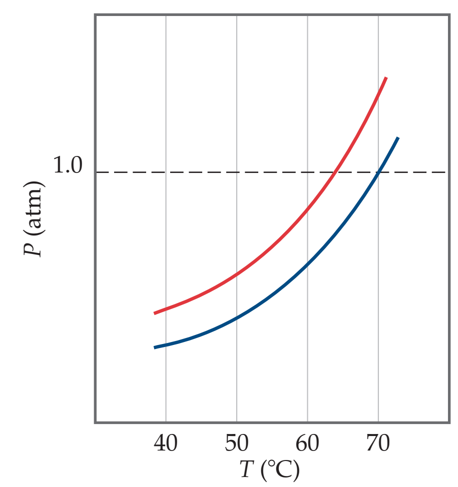
13.9 La figura muestra dos frascos volumétricos idénticos que contienen la misma disolución a dos temperaturas.

a) ¿Cambia la molaridad de la disolución con el cambio de temperatura? Explique.

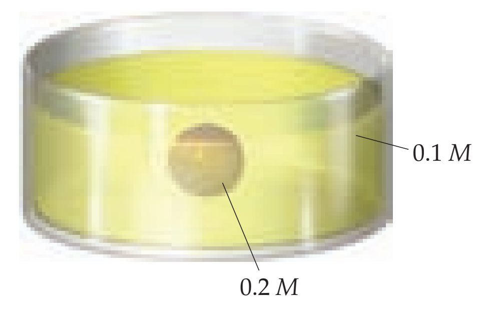
b) ¿Cambia la molalidad de la disolución con el cambio de temperatura? Explique. [Sección 13.4]



13.10 El siguiente diagrama muestra las curvas de presión de vapor de un disolvente volátil y una disolución de dicho disolvente que contiene un soluto no volátil. ***a***) ¿Qué línea representa a la disolución? ***b***) ¿Cuáles son los puntos de ebullición normales del disolvente y de la disolución? [Sección 13.5]

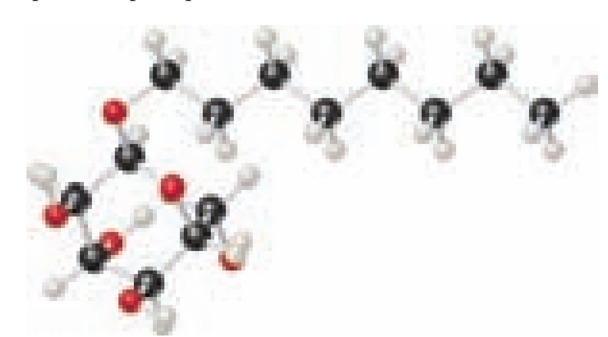


13.11 Suponga que tiene un globo hecho con alguna membrana semipermeable altamente flexible. El globo se llena por completo con una disolución 0.2 *M* de de algún soluto y se sumerge en una disolución 0.1 *M* del mismo soluto:



Inicialmente, el volumen de la disolución en el globo es de 0.25 L. Suponga que el volumen fuera de la membrana semipermeable es grande, como se presenta en la figura. ¿Qué esperaría con respecto al volumen de la disolución dentro del globo una vez que el sistema alcance el equilibrio a través de la ósmosis? [Sección 13.5]

13.12 La molécula de *n*-octilglucósido, que se muestra a continuación, se emplea mucho en investigaciones bioquímicas como detergente no iónico para "solubilizar" moléculas de proteínas hidrofóbicas grandes. ¿Qué características de esta molécula son importantes para que se utilice de tal manera? [Sección 13.6]



EL PROCESO DE DISOLUCIÓN (sección 13.1)

13.13 En general, las fuerzas de atracción intermolecular entre un disolvente y las partículas de un soluto deben ser comparables o más grandes que en las interacciones soluto-soluto para que ocurra una solubilidad significativa. Explique este enunciado en términos de los aspectos energéticos generales durante la formación de la disolución.

13.14 ***a***) Considerando los aspectos energéticos en las interacciones soluto-soluto, disolvente-disolvente y soluto-disolvente, explique por qué el NaCl se disuelve en agua pero no en benceno (C_6H_6). ***b***) ¿Cuáles son los factores que hacen que un catión esté fuertemente hidratado?

13.15 Indique el tipo de interacción soluto-disolvente (sección 11.2) que debería ser el más importante en cada una de las siguientes disoluciones: ***a***) CCl_4 en benceno (C_6H_6), ***b***) metanol (CH_3OH) en agua, ***c***) KBr en agua, ***d***) HCl en acetonitrilo (CH_3CN).

13.16 Indique el tipo principal de interacción soluto-disolvente en cada una de las siguientes disoluciones y clasifíquelas a partir de la interacción soluto-disolvente más débil a la más fuerte: ***a***) KCl en agua, ***b***) CH_2Cl_2 en benceno (C_6H_6), ***c***) metanol (CH_3OH) en agua.

13.17 Un compuesto iónico tiene un valor de ΔH_{disoln} muy negativo en agua. ¿Esperaría que sea muy soluble o casi insoluble en agua? Explique en términos de los cambios de entalpía y de entropía que acompañan al proceso.

13.18 Cuando el cloruro de amonio se disuelve en agua, la disolución se enfría. ***a***) ¿El proceso de formación de la disolución es exotérmico o endotérmico? ***b***) ¿Por qué se forma la disolución?

13.19 ***a***) En la ecuación 13.1, ¿cuál de los términos de la entalpía para la disolución de un sólido iónico correspondería a la energía de red? ***b***) ¿Cuál término de energía en esta ecuación es siempre exotérmico?

13.20 El diagrama del proceso de disolución como la suma neta de los tres pasos en la figura 13.4 no muestra las magnitudes relativas de los tres componentes debido a que estos variarán de un caso a otro. Para la disolución de LiCl en agua, $\Delta H_{disoln} = -37$ kJ/mol. ¿Cuál de los tres cambios de entalpía esperaría que sea más negativo que los otros dos? Explique.

13.21 Cuando dos líquidos orgánicos no polares como el hexano (C_6H_{14}) y el heptano (C_7H_{16}) se mezclan, el cambio de entalpía que ocurre es por lo general bastante pequeño. ***a***) Utilice el diagrama de entalpía en la figura 13.4 para explicar por qué. ***b***) Dado que $\Delta H_{disoln} \approx 0$, explique por qué el hexano y el heptano forman una disolución de manera espontánea.

13.22 La entalpía de una disolución de KBr en agua es aproximadamente de +198 kJ/mol. No obstante, la solubilidad del KBr en agua es relativamente alta. ¿Por qué el proceso de disolución ocurre aun cuando es endotérmico?

DISOLUCIONES SATURADAS; FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD (secciones 13.2 y 13.3)

13.23 La solubilidad del $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en agua es de 208 g por 100 g de agua a 15 °C. Una disolución de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en agua a 35 °C se forma al disolver 324 g en 100 g de agua. Cuando esta disolución se enfría lentamente a 15 °C, no forma precipitado. ***a***) ¿Qué término describe esta disolución? ***b***) ¿Qué acción se deberá tomar para iniciar la cristalización? Utilice procesos de nivel molecular para explicar la manera en que funciona su procedimiento sugerido.

13.24 La solubilidad del $MnSO_4 \cdot H_2O$ en agua a 20 °C es de 70 g por 100 mL de agua. ***a***) ¿Una disolución 1.22 *M* de $MnSO_4 \cdot H_2O$ en agua a 20 °C es saturada, sobresaturada o no saturada? ***b***) Dada una disolución de $MnSO_4 \cdot H_2O$ con una concentración desconocida, ¿qué experimento podría realizar para determinar si la disolución nueva es insaturada, sobresaturada o no saturada?

13.25 Con respecto a la figura 13.18, determine si la adición de 40.0 g de cada uno de los siguientes sólidos iónicos a 100 g de agua a 40 °C producirá una disolución saturada: ***a***) $NaNO_3$, ***b***) KCl, ***c***) $K_2Cr_2O_7$, ***d***) $Pb(NO_3)_2$.

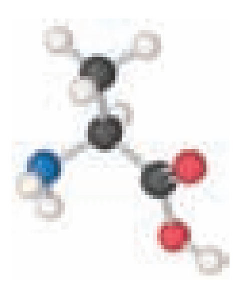
13.26 En relación con la figura 13.18, determine la masa de cada una de las siguientes sales que se requiere para formar una disolución saturada en 250 g de agua a 30 °C: ***a***) $KClO_3$, ***b***) $Pb(NO_3)_2$, ***c***) $Ce_2(SO_4)_3$.

13.27 El agua y el glicerol, $CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$, son miscibles en todas proporciones. ¿Qué significa esto? ¿Cómo contribuyen los grupos OH de la molécula de alcohol a esta miscibilidad?

13.28 El aceite y el agua no son miscibles. ¿Qué significa esto? Explique en términos de las características estructurales de sus moléculas respectivas y las fuerzas entre ellas.

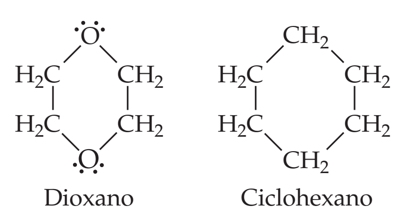
13.29 Los disolventes comunes en el laboratorio incluyen acetona (CH_3COCH_3), metanol (CH_3OH), tolueno ($C_6H_5CH_3$) y agua. ¿Cuál de ellos es el mejor disolvente para solutos no polares? Explique.

13.30 ¿Esperaría que la alanina (un aminoácido) sea más soluble en agua o en hexano? Explique.



Alanina

13.31 ***a***) ¿Esperaría que el ácido esteárico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, sea más soluble en agua, o en tetracloruro de carbono? Explique. ***b***) ¿Cuál espera que sea más soluble en agua, el ciclohexano o el dioxano? Explique.



13.32 El ibuprofeno, muy utilizado para aliviar el dolor, tiene una limitada solubilidad en agua, menor que 1 mg/mL. ¿Cuál característica de la molécula contribuye a su baja solubilidad en agua y cuál a su solubilidad?



Ibuprofeno

13.33 ¿Cuál de los siguientes compuestos en cada par es probable que sea más soluble en el hexano, C_6H_{14}: ***a***) CCl_4 o $CaCl_2$; ***b***) benceno (C_6H_6) o glicerol, $CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$; ***c***) ácido octanoico, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$, o ácido acético, CH_3COOH? Explique su respuesta en cada caso.

13.34 ¿Cuál de los siguientes compuestos en cada par es probable que sea más soluble en agua: ***a***) ciclohexano (C_6H_{12}) o glucosa ($C_6H_{12}O_6$) (figura 13.12); ***b***) ácido propanoico (CH_3CH_2COOH) o propionato de sodio (CH_3CH_2COONa); ***c***) HCl o cloruro de etilo (CH_3H_2Cl)? Explique su respuesta en cada caso.

13.35 ***a***) Explique por qué las bebidas carbonatadas se deben almacenar en recipientes sellados. ***b***) Una vez que la bebida se abre, ¿por qué mantiene mayor carbonatación cuando se refrigera que cuando se encuentra a temperatura ambiente?

13.36 Explique por qué la presión afecta sustancialmente la solubilidad del O_2 en el agua, pero tiene poco efecto sobre la solubilidad del NaCl en el agua.

13.37 La constante de la ley de Henry para el gas helio en agua a 30 °C es 3.7×10^{-4} *M*/atm y la constante para el N_2 a 30 °C es 6.0×10^{-4} *M*/atm. Si los dos gases están presentes a 1.5 atm de presión, calcule la solubilidad de cada gas.

13.38 La presión parcial del O_2 en el aire al nivel del mar es de 0.21 atm. Con los datos de la tabla 13.1 junto con la ley de Henry, calcule la concentración molar del O_2 en el agua de la superficie de un lago en la montaña saturado con aire a 20 °C y una presión atmosférica de 650 torr.

CONCENTRACIÓN DE DISOLUCIONES (sección 13.4)

13.39 ***a***) Calcule el porcentaje en masa del Na_2SO_4 en una disolución que contiene 10.6 g de Na_2SO_4 en 483 g de agua. ***b***) Una mena contiene 2.86 g de plata por ton de mena. ¿Cuál es la concentración de la plata en ppm?

13.40 ***a***) ¿Cuál es el porcentaje en masa del yodo (I_2) en una disolución que contiene 0.035 moles de I_2 en 115 g de CCl_4? ***b***) El agua de mar contiene 0.0079 g de Sr^{2+} por kilogramo de agua. ¿Cuál es la concentración de Sr^{2+} medida en ppm?

13.41 Se prepara una disolución que contiene 14.6 g de CH_3OH en 184 g de H_2O. Calcule ***a***) la fracción molar de CH_3OH. ***b***) el porcentaje en masa del CH_3OH, ***c***) la molalidad de CH_3OH.

13.42 Se prepara una disolución que contiene 20.8 g de fenol (C_6H_5OH) en 425 g de etanol (C_2H_5OH). Calcule ***a***) la fracción molar del fenol, ***b***) el porcentaje en masa del fenol, ***c***) la molalidad del fenol.

13.43 Calcule la molaridad de las siguientes disoluciones acuosas: ***a***) 0.540 g de $Mg(NO_3)_2$ en 250.0 mL de disolución, ***b***) 22.4 g de $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ en 125 mL de disolución, ***c***) 25.0 mL de 3.50 *M* de HNO_3 diluido a 0.250 L.

13.44 ¿Cuál es la molaridad de cada una de las siguientes disoluciones acuosas: ***a***) 15.0 g de $Al_2(SO_4)_3$ en 0.250 L de disolución, ***b***) 5.25 g de $Mn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ en 175 mL de disolución, ***c***) 35.0 mL de 9.00 *M* de H_2SO_4 diluido a 0.500 L?

13.45 Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones: ***a***) 8.66 g de benceno (C_6H_6) disueltos en 23.6 g de tetracloruro de carbono (CCl_4), ***b***) 4.80 g de NaCl disueltos en 0.350 L de agua.

13.46 ***a***) ¿Cuál es la molalidad de una disolución formada al disolver 1.12 moles de KCl en 16.0 moles de agua? ***b***) ¿Cuántos gramos de azufre (S_8) se deben disolver en 100.0 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) para preparar una disolución 0.12 *m*?

13.47 Una disolución de ácido sulfúrico que contiene 571.6 g de H_2SO_4 por litro de disolución tiene una densidad de 1.329 g/cm^3. Calcule ***a***) el porcentaje en masa, ***b***) la fracción molar, ***c***) la molalidad, ***d***) la molaridad de H_2SO_4 en esta disolución.

13.48 El ácido ascórbico (vitamina C, $C_6H_8O_6$) es una vitamina soluble en agua. Una disolución que contiene 80.5 g de ácido ascórbico disuelto en 210 g de agua tiene una densidad de 1.22 g/mL a 55 °C. Calcule ***a***) el porcentaje en masa, ***b***) la fracción molar, ***c***) la molalidad, ***d***) la molaridad del ácido ascórbico en esta disolución.

13.49 La densidad del acetonitrilo (CH_3CN) es de 0.786 g/mL y la densidad del metanol (CH_3OH) es de 0.791 g/mL. Se prepara una disolución al disolver 22.5 mL de CH_3OH en 98.7 mL de CH_3CN. ***a***) ¿Cuál es la fracción molar del metanol en la disolución? ***b***) ¿Cuál es la molalidad en la disolución? ***c***) Suponiendo que los volúmenes son aditivos, ¿cuál es la molaridad del CH_3OH en la disolución?

13.50 La densidad del tolueno (C_7H_8) es de 0.867 g/mL y la densidad del tiofeno (C_4H_4S) es de 1.065 g/mL. Se prepara una disolución al disolver 8.10 g de tiofeno en 250.0 mL de tolueno. ***a***) Calcule la fracción molar del tiofeno en la disolución. ***b***) Calcule la molalidad del tiofeno en la disolución. ***c***) Suponiendo que los volúmenes del soluto y del disolvente son aditivos, ¿cuál es la molaridad del tiofeno en la disolución?

13.51 Calcule el número de moles de soluto presente en cada una de las siguientes disoluciones acuosas: ***a***) 600 mL de 0.250 *M* de $SrBr_2$, ***b***) 86.4 g de KCl 0.180 *m*, ***c***) 124.0 g de una disolución que tiene 6.45% de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en masa.

13.52 Calcule el número de moles de soluto presentes en cada una de las siguientes disoluciones: ***a***) 255 mL de 1.50 *M* de $HNO_3(ac)$. ***b***) 50.0 mg de una disolución acuosa que es 1.50 *m* de NaCl. ***c***) 75.0 g de una disolución acuosa que tiene 1.50% de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en masa.

13.53 Describa la manera en que prepararía cada una de las siguientes disoluciones acuosas, comenzando con el KBr sólido: ***a***) 0.75 L de 1.5×10^{-2} *M* de KBr, ***b***) 125 g de 0.180 *m* de KBr, ***c***) 1.85 L de una disolución que es 12% de KBr en masa (la densidad de la disolución es de 1.10 g/mL), ***d***) una disolución de 0.150 *M* de KBr que contiene justo el KBr suficiente para precipitar 16.0 g de AgBr a partir de una disolución que contiene 0.480 mol de $AgNO_3$.

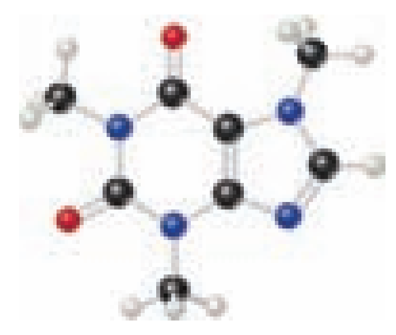
13.54 Describa la manera en que prepararía cada una de las siguientes disoluciones acuosas: ***a***) 1.50 L de disolución de 0.110 *M* de $(NH_4)_2SO_4$, comenzando con $(NH_4)_2SO_4$ sólido; ***b***) 225 g de una disolución que es 0.65 *m* en Na_2CO_3, comenzando con el soluto sólido; ***c***) 1.20 L de una disolución que es 15.0% $Pb(NO_3)_2$ en masa (la densidad de la disolución es de 1.16 g/mL), comenzando con el soluto sólido; ***d***) una disolución de HCl 0.50 *M* que neutraliza solamente 5.5 g de $Ba(OH)_2$ comenzando con HCl 6.0 *M*.

13.55 El ácido nítrico acuoso comercial tiene una densidad de 1.42 g/mL y es 16 *M*. Calcule el porcentaje de HNO_3 en masa de la disolución.

13.56 El amoniaco acuoso comercial concentrado tiene 28% en masa de NH_3 y una densidad de 0.90 g/mL. ¿Cuál es la molaridad de esta disolución?

13.57 El latón es una aleación sustitucional que consiste en una disolución de cobre y zinc. Una muestra en particular de latón rojo que consiste en 80.0% de Cu y 20.0% de Zn en masa tiene una densidad de 8750 kg/m^3. ***a***) ¿Cuál es la molalidad del Zn en la disolución sólida? ***b***) ¿Cuál es la molaridad del Zn en la disolución?

13.58 La cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) es un estimulante que se encuentra en el café y en el té. Si una disolución de cafeína en cloroformo ($CHCl_3$) como disolvente tiene una concentración de 0.0500 *m*, calcule ***a***) el porcentaje en masa de cafeína, ***b***) la fracción molar de cafeína.



Cafeína

13.59 Durante un ciclo de la respiración, la concentración de CO_2 en el aire expirado alcanza un pico de 4.6% en volumen. Calcule la presión parcial del CO_2 en este punto, suponiendo 1 atm de presión. ¿Cuál es la molaridad del CO_2 en el aire en este punto, suponiendo que la temperatura del cuerpo es de 37 °C?

13.60 Respirar aire que contiene 4.0% de CO_2 en volumen provoca la aceleración de la respiración, dolor de cabeza intermitente y náuseas, entre otros síntomas. ¿Cuál es la concentración de CO_2 en dicho aire en términos de ***a***) porcentaje molar, ***b***) molaridad, suponiendo 1 atm de presión y una temperatura corporal de 37 °C?

PROPIEDADES COLIGATIVAS (sección 13.5)

13.61 Mencione cuatro propiedades de una disolución que dependan de la concentración total pero no del tipo de partícula o partículas presentes en el soluto. Escriba la expresión matemática que describe la manera en que estas propiedades dependen de la concentración.

13.62 ¿Cómo afecta el aumento de la concentración de un soluto no volátil en agua a las siguientes propiedades: ***a***) presión de vapor, ***b***) punto de congelación, ***c***) punto de ebullición, ***d***) presión osmótica?

13.63 Considere dos soluciones, una formada por la adición de 10 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a 1 L de agua y otra formada por la adición de 10 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a 1 L de agua. ¿Las presiones de vapor sobre las dos disoluciones son iguales? ¿Por qué?

13.64 ***a***) ¿Qué es una *disolución ideal*? ***b***) La presión de vapor del agua pura a 60 °C es de 149 torr. La presión de vapor del agua sobre una disolución a 60 °C que contiene números iguales de moles de agua y de etilenglicol (un soluto no volátil) es de 67 torr. ¿Es una disolución ideal de acuerdo con la ley de Raoult? Explique.

13.65 ***a***) Calcule la presión de vapor del agua sobre una disolución preparada mediante la adición de 22.5 g de lactosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a 200.0 g de agua a 338 K. (Los datos relacionados con la presión de vapor de agua aparecen en el apéndice B). ***b***) Calcule la masa del propilenglicol ($C_3H_8O_2$) que se debe adicionar a 0.340 kg de agua para reducir la presión de vapor a 2.88 torr a 40 °C.

13.66 ***a***) Calcule la presión de vapor de agua sobre una disolución preparada al disolver 28.5 g de glicerina ($C_3H_8O_3$) en 125 g de agua a 343 K. (La presión de vapor del agua se indica en el apéndice B). ***b***) Calcule la masa del etilenglicol ($C_2H_6O_2$) que se debe agregar a 1.00 kg de etanol (C_2H_5OH) para reducir su presión de vapor a 10.0 torr a 35 °C. La presión de vapor del etanol puro a 35 °C es de 1.00×10^2 torr.

[13.67] A 63.5 °C la presión de vapor del H_2O es de 175 torr, y la del etanol (C_2H_5OH) es de 400 torr. Se prepara una disolución mezclando masas iguales de H_2O y C_2H_5OH. ***a***) ¿Cuál es la fracción molar del etanol en la disolución? ***b***) Suponiendo un comportamiento de disolución ideal, ¿cuál es la presión de vapor de la disolución a 63.5 °C? ***c***) ¿Cuál es la fracción molar del etanol en el vapor sobre la disolución?

[13.68] A 20 °C la presión de vapor del benceno (C_6H_6) es de 75 torr y la del tolueno (C_7H_8) es de 22 torr. Suponga que el benceno y el tolueno forman una disolución ideal. ***a***) ¿Cuál es la composición en fracciones molares de una disolución que tiene una presión de vapor de 35 torr a 20 °C? ***b***) ¿Cuál es la fracción molar del benceno en el vapor sobre la disolución descrita en el inciso *a*)?

13.69 ***a***) ¿Por qué una disolución acuosa de 0.10 *m* de NaCl tiene un punto de ebullición más alto que una disolución acuosa de 0.10 *m* de $C_6H_{12}O_6$? ***b***) Calcule el punto de ebullición de cada disolución. ***c***) El punto de ebullición experimental de la disolución de NaCl es más bajo que el calculado, suponiendo que el NaCl está completamente disociado en la disolución. ¿Por qué se da esta situación?

13.70 Clasifique las siguientes disoluciones acuosas, cada una a 10% en masa en el soluto, en orden de punto de ebullición creciente: glucosa ($C_6H_{12}O_6$), sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), nitrato de sodio ($NaNO_3$).

13.71 Clasifique las siguientes disoluciones acuosas en orden de punto de ebullición creciente: 0.120 *m* de glucosa, 0.050 *m* de LiBr, 0.050 *m* de $Zn(NO_3)_2$.

13.72 Clasifique las siguientes disoluciones acuosas en orden de punto de congelación decreciente: 0.040 *m* de glicerina ($C_3H_8O_3$), 0.020 *m* de KBr, 0.030 *m* de fenol (C_6H_5OH).

13.73 Mediante los datos de la tabla 13.3, calcule el punto de congelación y el punto de ebullición de cada una de las siguientes disoluciones: ***a***) 0.22 *m* de glicerol ($C_3H_8O_3$) en etanol, ***b***) 0.240 moles de naftaleno ($C_{10}H_8$) en 2.45 moles de cloroformo, ***c***) 1.50 g de NaCl en 0.250 de agua, ***d***) 2.04 g de KBr y 4.82 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en 188 g de agua.

13.74 Mediante los datos de la tabla 13.3, calcule el punto de congelación y el punto de ebullición de cada una de las siguientes disoluciones: ***a***) 0.25 *m* de glucosa en etanol; ***b***) 20.0 g de decano, $C_{10}H_{22}$, en 50.0 g de $CHCl_3$; ***c***) 3.50 g de NaOH, en 175 g de agua; ***d***) 0.45 mol de etilenglicol y 0.15 mol de KBr en 150 g de H_2O.

13.75 ¿Cuántos gramos de etilenglicol ($C_2H_6O_2$) se deben adicionar a 1.00 kg de agua para producir una disolución que se congele a -5.00 °C?

13.76 ¿Cuál es el punto de congelación de una disolución acuosa que hierve a 105.0 °C?

13.77 ¿Cuál es la presión osmótica formada por la disolución de 44.2 mg de aspirina ($C_9H_8O_4$) en 0.358 L de agua a 25 °C?

13.78 El agua de mar contiene 3.4 g de sales por cada litro de disolución. Suponiendo que el soluto consiste por completo en NaCl (más de 90%), calcule la presión osmótica del agua de mar a 20 °C.

13.79 La adrenalina es la hormona que dispara la liberación de moléculas de glucosa adicionales en momentos de tensión o de emergencia. Una disolución de 0.64 g de adrenalina en 36.0 g de CCl_4 eleva su punto de ebullición en 0.49 °C. ¿Concuerda la masa molar de la adrenalina calculada a partir de la elevación del punto de ebullición con la siguiente fórmula estructural?



Adrenalina

13.80 El alcohol laurílico se obtiene a partir del aceite de coco y se utiliza para fabricar detergentes. Una disolución de 5.00 g de alcohol laurílico en 0.100 kg de benceno se congela a 4.1 °C. ¿Cuál es la masa molar aproximada del alcohol laurílico?

13.81 La lisozima es una enzima que rompe las paredes celulares de las bacterias. Una disolución que contiene 0.150 g de esta enzima en 210 mL de disolución tiene una presión osmótica de 0.953 torr a 25 °C. ¿Cuál es la masa molar de la lisozima?

13.82 Una disolución acuosa diluida de un compuesto orgánico soluble en agua se forma disolviendo 2.35 g del compuesto en agua para formar 0.250 L de disolución. La disolución así preparada tiene una presión osmótica de 0.605 atm a 25 °C. Suponiendo que el compuesto orgánico es no electrolito, ¿cuál es su masa molar?

[13.83] La presión osmótica medida de una disolución acuosa de 0.010 *M* de $CaCl_2$ es de 0.674 atm a 25 °C. ***a***) Calcule el factor de Van't Hoff, *i*, para la disolución. ***b***) ¿Cuál sería el cambio en el valor de *i* a medida que la disolución se vuelve más concentrada? Explique.

[13.84] De acuerdo con los datos de la tabla 13.4, ¿qué disolución disminuirá más el punto de congelación, una disolución 0.030 *m* de NaCl o una disolución de 0.020 *m* de K_2SO_4? ¿Cómo explica la desviación de su comportamiento ideal y las diferencias observadas entre las dos sales?

COLOIDES (sección 13.6)

13.85 ***a***) ¿Por qué no existe un coloide en el cual tanto la sustancia dispersa como la sustancia dispersora sean gases? ***b***) Michael Faraday fue el primero que preparó coloides de color rojo rubí a partir de partículas de oro en agua que eran estables por tiempo indefinido. Para el ojo inexperto, estos coloides de color brillante no se distinguen de las disoluciones. ¿Cómo podría determinar si una preparación con color específico es una disolución o un coloide?

13.86 ***a***) Muchas proteínas que permanecen distribuidas de manera homogénea en agua tienen masas moleculares en el intervalo de 30,000 uma o mayores. ¿En qué sentido es adecuado considerar tales suspensiones como coloides en lugar de disoluciones? Explique. ***b***) ¿Cuál es el nombre general que se da a la dispersión coloidal de un líquido dentro de otro? ¿Qué es un agente emulsionante?

13.87 Indique si cada uno de los siguientes coloides es hidrofílico o hidrofóbico: ***a***) mantequilla en leche homogeneizada, ***b***) hemoglobina en la sangre, **c**) aceite vegetal en aderezo de ensalada, ***d***) partículas de oro coloidal en agua.

13.88 Explique cómo ayuda cada uno de los siguientes factores a determinar la estabilidad o inestabilidad de una dispersión coloidal: ***a***) la masa de la partícula, ***b***) el carácter hidrofóbico, ***c***) las cargas en las partículas coloidales.

13.89 Con frecuencia, las suspensiones coloidales de las proteínas, tales como la gelatina, se pueden separar en dos capas mediante la adición de una disolución de un electrolito. Considerando que las moléculas de la proteína portan cargas eléctricas en su superficie exterior, como aparece en la figura 13.30, ¿qué cree que sucedería si se agrega una disolución de electrolito?

13.90 Explique cómo ***a***) un jabón como el estearato de sodio estabiliza una dispersión coloidal de gotas de aceite en agua; ***b***) se cuaja la leche al agregarle un ácido.

EJERCICIOS ADICIONALES

13.91 El hidroxitolueno butilado (BHT) tiene la siguiente estructura molecular:

BHT

Se utiliza mucho como conservador en una variedad de alimentos, incluyendo los cereales secos. Según su estructura, ¿esperaría que el BHT sea más soluble en agua o en hexano (C_6H_{14})? Explique.

13.92 Una disolución saturada de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) se prepara al disolver azúcar de mesa en exceso dentro en un matraz con agua. Existen 50 g de cristales de sacarosa sin disolver en el fondo del matraz en contacto con la disolución saturada. El matraz se tapa y se guarda. Un año después aparece un solo cristal grande con masa de 50 g en el fondo del matraz. Explique de qué manera este experimento ofrece evidencia para un equilibrio dinámico entre la disolución saturada y el soluto no disuelto.

13.93 Los peces necesitan al menos 4 ppm de O_2 disuelto para sobrevivir. ***a***) ¿Cuál es la concentración en mol/L? ***b***) ¿Qué presión parcial de O_2 sobre el agua es necesaria para obtener esta concentración a 10 °C? (La constante de la ley de Henry para el O_2 a esta temperatura es de 1.71×10^{-3} mol/L-atm).

13.94 La presencia del gas radiactivo radón (Rn) en agua de pozo obtenida de los mantos freáticos que están en depósitos rocosos presenta un posible riesgo para la salud en Estados Unidos. ***a***) Suponiendo que la solubilidad del radón en agua a 1 atm de presión del gas sobre el agua a 30 °C es de 7.27×10^{-3} *M*, ¿cuál es la constante de la ley de Henry para el radón en agua a esta temperatura? ***b***) Una muestra que consiste en varios gases contiene una fracción molar de radón de 3.5×10^{-6}. Este gas se agita a una presión total de 32 atm con agua a 30 °C. Calcule la concentración molar del radón en agua.

13.95 La glucosa constituye aproximadamente un 0.10% en masa de la sangre humana. Calcule la concentración en ***a***) ppm, ***b***) molalidad. ¿Qué información adicional necesitaría para determinar la molaridad de la disolución?

13.96 Se ha reportado que la concentración de oro en el agua de mar está entre 5 ppt (partes por trillón) y 50 ppt. (*Nota*: Recuerde que en el campo de los análisis químicos se utiliza la nomenclatura del sistema numérico estadounidense; así, 1 trillón = 1×10^{12} y una parte por trillón es una parte en un millón de millones.) Suponiendo que el agua de mar contiene 13 ppt de oro, calcule el número de gramos de oro contenidos en 1.0×10^3 gal de agua marina.

13.97 La máxima concentración permisible de plomo en el agua potable es de 9.0 ppb (partes por billón). (Recuerde que, en este caso 1 billón = 1×10^9). ***a***) Calcule la molaridad del plomo en una disolución de 9.0 ppb. ¿Qué suposición tuvo que hacer para poder realizar su cálculo? ***b***) ¿Cuántos gramos de plomo existen en una alberca que contienen 9.0 ppb de plomo en 60 m^3 de agua?

13.98 El acetonitrilo (CH_3CN) es un disolvente orgánico polar que disuelve un gran número de solutos, incluyendo muchas sales. La densidad de una disolución de 1.80 *M* de LiBr en acetonitrilo es de 0.826 g/cm^3. Calcule la concentración de la disolución en ***a***) molalidad, ***b***) fracción molar de LiBr, ***c***) porcentaje en masa de CH_3CN.

13.99 Un producto de "calor enlatado" utilizado para calentar hornillos que mantiene la comida caliente en la mesa consiste en una mezcla homogénea de etanol (C_2H_5OH) y parafina que tiene una fórmula promedio $C_{24}H_{50}$. ¿Qué masa de C_2H_5OH se debe agregar a 620 kg de parafina para formular la

mezcla si la presión de vapor del etanol a 35 °C sobre la mezcla debe ser de 8 torr? La presión de vapor del etanol puro a 35 °C es de 100 torr.

13.100 Una disolución contiene 0.115 moles de H_2O y un número desconocido de moles de cloruro de sodio. La presión de vapor de la disolución a 30 °C es de 25.7 torr. La presión de vapor del agua pura a esta temperatura es de 31.8 torr. Calcule el número de moles del cloruro de sodio en la disolución (*Sugerencia:* Recuerde que el cloruro de sodio es un electrolito fuerte).

[13.101] Dos vasos de precipitados se colocan en una caja sellada a 25 °C. Un vaso de precipitado contiene 30.0 mL de 0.050 *M* de una disolución acuosa de un no electrolito no volátil. El otro vaso de precipitados contiene 30.0 mL de una disolución acuosa de 0.035 *M* de NaCl. El vapor de agua de las dos soluciones alcanza el equilibrio. ***a***) ¿En cuál de los vasos de precipitados se eleva el nivel de la disolución y en cuál disminuye? ***b***) ¿Cuáles son los volúmenes de los dos vasos de precipitados al llegar al equilibrio, suponiendo el comportamiento ideal?

13.102 El dueño de un automóvil que no sabe de química tiene que agregar anticongelante en el radiador de su automóvil. Las instrucciones recomiendan una mezcla de 30% de etilenglicol y 70% de agua. Piensa que si utiliza el etilenglicol puro obtendrá mayor protección. Pero se entristece al ver que la disolución no brinda la protección que él esperaba. ¿Por qué no?

13.103 Calcule el punto de congelación de una disolución acuosa de 0.100 *m* de K_2SO_4, ***a***) ignorando las atracciones interiónicas, y ***b***) considerando las atracciones interiónicas mediante el uso del factor de Van't Hoff (tabla 13.4).

13.104 El disulfuro de carbono (CS_2) hierve a 46.30 °C y tiene una densidad de 1.261 g/mL. ***a***) Cuando se disuelven 0.250 moles de un soluto no disociado en 400.0 mL de CS_2, la disolución hierve a 47.46 °C. ¿Cuál es la constante de elevación del punto de ebullición molal para el CS_2? ***b***) Cuando se disuelven 5.39 g de un soluto no disociado en 50.0 mL de CS_2, la disolución hierve a 47.08 °C. ¿Cuál es el peso molecular del soluto desconocido?

[13.105] Una sal de litio que se utiliza en una grasa lubricante tiene la fórmula $LiC_nH_{2n+1}O_2$. La sal es soluble en agua hasta 0.036 g por 100 g de agua a 25 °C. La presión osmótica medida de esta disolución es de 57.1 torr. Suponiendo que la molalidad y la molaridad en una disolución tan diluida son iguales y que la sal de litio está completamente disociada en la disolución, determine un valor adecuado de *n* en la fórmula de la sal.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

13.106 Los fluorocarbonos (compuestos que contienen tanto carbono como flúor), se utilizaban, hasta hace poco, como refrigerantes. Todos los compuestos que se presentan en la siguiente tabla son gases a 25 °C, y su solubilidad en agua a 25 °C y 1 atm de presión de fluorocarbono está dada como porcentaje en masa. ***a***) Para cada fluorocarbono, calcule la molalidad de una disolución saturada. ***b***) Explique por qué la molaridad de cada una de las disoluciones debería ser muy cercana numéricamente a la molalidad. **c**) De acuerdo con sus estructuras moleculares, explique las diferencias en la solubilidad de los cuatro flurocarbonos. ***d***) Calcule la constante de la ley de Henry a 25 °C para el $CHClF_2$ y compare su magnitud con la del N_2 (6.8×10^{-4} mol/L-atm). ¿Podría explicar la diferencia en magnitud?

Fluorocarbono	Solubilidad (% en masa)
CF_4	0.0015
$CClF_3$	0.009
CCl_2F_2	0.028
$CHClF_2$	0.30

[13.107] A la temperatura corporal ordinaria (37 °C), la solubilidad del N_2 en agua en contacto con el aire a presión atmosférica ordinaria (1.0 atm) es de 0.015 g/L. El aire es aproximadamente 78% mol de N_2. Calcule el número de moles de N_2 disueltos por litro de sangre, la cual es básicamente una disolución acuosa. A una profundidad de 100 ft en el agua, la presión es de 4.0 atm. ¿Cuál es la solubilidad del N_2 del aire en la sangre a esta presión? Si un buzo sube a la superficie de manera intempestiva, ¿cuántos mililitros de gas N_2, en forma de burbujas diminutas, se liberan en el flujo sanguíneo por cada litro de sangre?

[13.108] Considere los siguientes valores para la entalpía de vaporización (kJ/mol) para varias sustancias orgánicas:

$CH_3C(=O)H$ — Acetaldehído	30.4
$H_2C(-O-)CH_2$ — Óxido de etileno	28.5
$CH_3C(=O)CH_3$ — Acetona	32.0
$H_2C(-CH_2-)CH_2$ — Ciclopropano	24.7

a) Utilice las variaciones en las fuerzas intermoleculares que se presentan en estos líquidos orgánicos para explicar las variaciones en los calores de vaporización. ***b***) ¿Cómo esperaría que varíen las solubilidades de estas sustancias en hexano como disolvente? ¿En etanol? Utilice las fuerzas intermoleculares, incluyendo las interacciones por enlaces de hidrógeno donde sea aplicable, para explicar sus respuestas.

[13.109] Un libro de texto sobre termoquímica establece que "el calor de la disolución representa la diferencia entre la energía de red del sólido cristalino y la energía de solvatación de los iones gaseosos". ***a***) Dibuje un diagrama de energía sencillo para ilustrar este enunciado. ***b***) Una sal como el NaBr es insoluble en la mayoría de los disolventes polares no acuosos como el acetonitrilo (CH_3CN) o el nitrometano (CH_3NO_2), pero las sales con cationes grandes, como el bromuro de tetrametilamonio [$(CH_3)_4NBr$], por lo general son más solu-

bles. Utilice el ciclo termoquímico que dibujó en el inciso *a*) y los factores que determinan la energía de red (sección 8.2) para explicar este hecho.

13.110 ***a***) Se genera una muestra de gas hidrógeno en un recipiente cerrado mediante la reacción de 2.050 g de metal zinc con 15.0 mL de ácido sulfúrico 1.00 *M*. Escriba la ecuación balanceada para la reacción y calcule el número de moles del hidrógeno que se forma, suponiendo que la reacción es completa. ***b***) El volumen sobre la disolución es de 122 mL. Calcule la presión parcial del gas hidrógeno en este volumen a 25 °C, ignorando cualquier solubilidad del gas en la disolución. ***c***) La constante de la ley de Henry para el hidrógeno en agua a 25 °C es de 7.8×10^{-4} mol/L-atm. Estime el número de moles de gas hidrógeno que permanece disuelto en la disolución. ¿Qué fracción de las moléculas de gas del sistema se disuelven en la disolución? ¿Fue razonable ignorar cualquier hidrógeno disuelto en el inciso *b*)?

[13.111] La siguiente tabla presenta las solubilidades de varios gases en agua a 25 °C a una presión total de gas y vapor de agua de 1 atm. ***a***) ¿Qué volumen de $CH_4(g)$ en condiciones de presión y temperatura estándar está contenido en 4.0 L de una disolución saturada a 25 °C? ***b***) Explique la variación en la solubilidad entre los hidrocarburos registrados (los primeros tres compuestos), de acuerdo con sus estructuras moleculares y sus fuerzas intermoleculares. ***c***) Compare las solubilidades del O_2, N_2 y NO, y explique sus variaciones con base en sus estructuras moleculares y sus fuerzas intermoleculares. ***d***) Explique la causa de los valores más grandes del H_2S y del SO_2 al compararlos con los otros gases registrados. ***e***) Encuentre varios pares de sustancias con igual o casi igual masa molecular (por ejemplo, C_2H_4 y N_2), y utilice las interacciones moleculares para explicar las diferencias en sus solubilidades.

Gas	Solubilidad (m*M*)
CH_4 (metano)	1.3
C_2H_6 (etano)	1.8
C_2H_4 (etileno)	4.7
N_2	0.6
O_2	1.2
NO	1.9
H_2S	99
SO_2	1476

13.112 Un pequeño cubo de litio (densidad = 0.535 g/cm^3) que mide 1.0 mm por lado se agrega a 0.500 L de agua. Ocurre la siguiente reacción

$$2\,Li(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,LiOH(ac) + H_2(g)$$

¿Cuál es el punto de congelación de la disolución resultante?

[13.113] A 35 °C la presión de vapor de la acetona, $(CH_3)_2CO$, es de 360 torr, y la del cloroformo, $CHCl_3$, es de 300 torr. La acetona y el cloroformo pueden formar enlaces de hidrógeno débiles entre sí, de la siguiente manera:

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl-C-H\cdots O=C\!\!\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \\ | \\ Cl \end{array}$$

Una disolución formada por un número igual de moles de acetona y de cloroformo tiene una presión de vapor de 250 torr a 35 °C. ***a***) ¿Cuál sería la presión de vapor de la disolución si esta exhibiera un comportamiento ideal? ***b***) Utilice la existencia de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de acetona y las de cloroformo para explicar la desviación del comportamiento ideal. ***c***) Según el comportamiento de la disolución, prediga si la mezcla de acetona y cloroformo es un proceso exotérmico ($\Delta H_{disoln} < 0$) o endotérmico ($\Delta H_{disoln} > 0$).

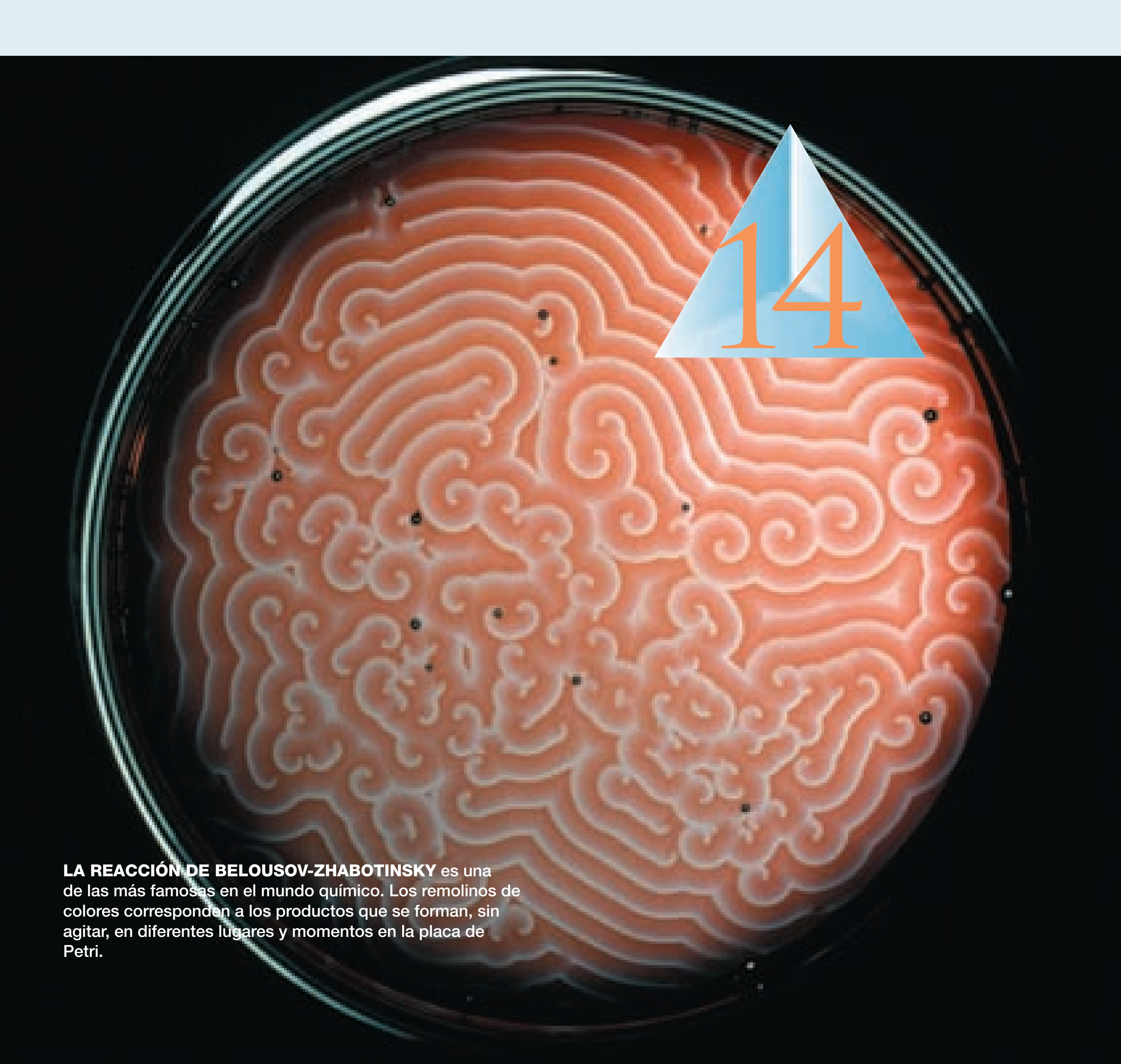
A CONTINUACIÓN...

14.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN
Se analizarán cuatro variables que influyen en las velocidades de reacción: concentración, estados físicos de los reactivos, temperatura y presencia de catalizadores. Estos factores pueden entenderse en términos de las colisiones entre las moléculas de los reactivos que dan lugar a la reacción.

14.2 VELOCIDADES DE REACCIÓN
Aprenderemos cómo expresar las *velocidades de reacción* y cómo se relacionan las velocidades de desaparición de reactivos y las velocidades de aparición de productos con la estequiometría de la reacción.

14.3 CONCENTRACIÓN Y LAS LEYES DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN
Veremos que el efecto de la concentración sobre la velocidad se expresa cuantitativamente por medio de las *leyes de velocidad* y aprenderemos cómo se determinan las *constantes de velocidad* en forma experimental.

14.4 CAMBIO DE LA CONCENTRACIÓN CON EL TIEMPO
Las ecuaciones de velocidad expresan cómo cambian las concentraciones con el tiempo; consideraremos varios ejemplos de dichas ecuaciones: reacciones de *orden cero, primer orden* y *segundo orden*.



LA REACCIÓN DE BELOUSOV-ZHABOTINSKY es una de las más famosas en el mundo químico. Los remolinos de colores corresponden a los productos que se forman, sin agitar, en diferentes lugares y momentos en la placa de Petri.

14.5 TEMPERATURA Y VELOCIDAD
Consideraremos el efecto de la temperatura sobre la velocidad. Para que se produzca la mayoría de las reacciones, es necesaria una entrada mínima de energía, llamada *energía de activación*.

14.6 MECANISMOS DE REACCIÓN
Después estudiaremos los *mecanismos de reacción*, es decir, las trayectorias moleculares, por etapas, que dan lugar a la transformación de reactivos a productos.

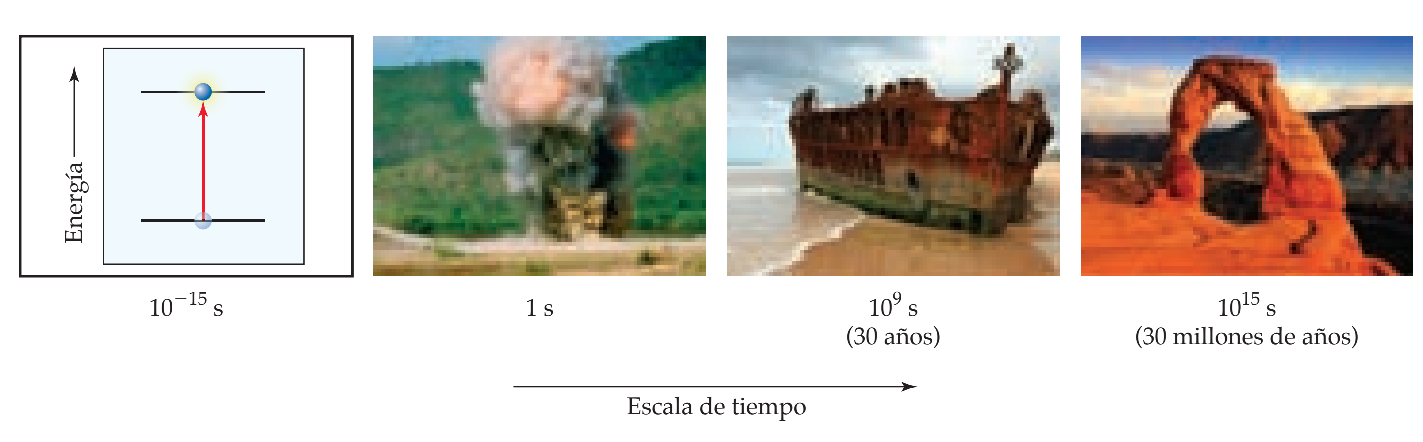
14.7 CATÁLISIS
Finalizaremos el capítulo con un análisis de cómo los *catalizadores* aumentan las velocidades de reacción, incluyendo una explicación de los catalizadores biológicos llamados *enzimas*.

CINÉTICA QUÍMICA

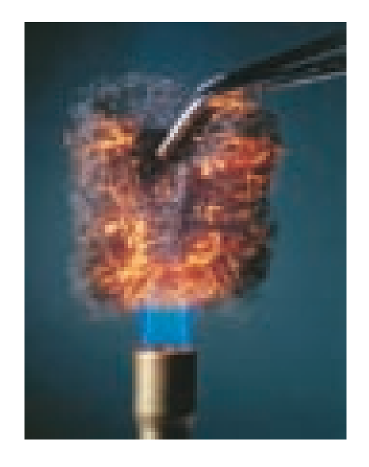
LAS REACCIONES QUÍMICAS CONVIERTEN LAS SUSTANCIAS con propiedades bien definidas en otras sustancias con propiedades diferentes. Por ejemplo, en la fotografía de inicio del capítulo se ilustra que es posible percibir reacciones complejas, conforme ocurren en el tiempo, observando los distintos colores de los reactivos y de los productos. En este caso particular, se generan múltiples reacciones redox con los productos de una reacción, ya que estos, a la vez, se convierten en los reactivos de otras reacciones.

Hasta el momento nos hemos ocupado del inicio y el fin de las reacciones químicas: se parte de ciertos reactivos y se analiza qué productos resultan. Este método es útil, pero no informa sobre lo que ocurre en las etapas intermedias, es decir, cuáles enlaces químicos se rompen, cuáles se forman y en qué orden suceden estos eventos. La velocidad con la que ocurre una reacción química se llama **velocidad de reacción**. Para investigar cómo se producen las reacciones, se examinarán las velocidades de reacción y los factores que influyen en estas. La información experimental sobre la velocidad de una reacción determinada brinda evidencia importante que ayuda a formular un *mecanismo de reacción*, es decir, una visión a nivel molecular, etapa por etapa, de la trayectoria de reactivos a productos.

Algunas reacciones químicas se completan en una fracción de segundo, como las explosiones, mientras que otras tardan miles o incluso millones de años, como la formación de minerales en la corteza terrestre (▶ **FIGURA 14.1**).



▲ **FIGURA 14.1 Las velocidades de reacción abarcan un enorme intervalo de escalas de tiempo.** La absorción de luz por un átomo o una molécula se completa en un femtosegundo, las explosiones ocurren en segundos, la corrosión puede llevarse años y la erosión de las rocas se realiza durante millones de años.



La lana de acero calentada en aire (aproximadamente 20% de O_2) arde al rojo vivo pero se oxida con lentitud a Fe_2O_3



Lana de acero al rojo vivo en oxígeno puro arde con intensidad, formando Fe_2O_3 rápidamente

▲ **FIGURA 14.2 Efecto de la concentración sobre la velocidad de reacción.** La diferencia de comportamiento se debe a las distintas concentraciones de O_2 en los dos ambientes.

El área de la química que se ocupa de la velocidad de las reacciones se conoce como **cinética química**. La cinética química se relaciona con la rapidez con que surte efecto un medicamento en el cuerpo, con los procesos que forman y destruyen el ozono en la atmósfera y con los retos industriales como el desarrollo de nuevos *catalizadores*, que son materiales que aceleran las reacciones.

Nuestro objetivo en este capítulo es entender cómo determinar las velocidades de reacción y considerar los factores que las controlan. Por ejemplo, ¿cuáles factores determinan qué tan rápido se descomponen los alimentos?, o ¿cómo se diseña un material de empaste rápido para amalgamas dentales? ¿Qué determina la velocidad con que se oxida el acero?, o ¿cómo se pueden eliminar los contaminantes peligrosos del escape de un automóvil antes de que salgan del tubo? Aunque no se analizarán en específico estos temas, se verá que las velocidades de todas las reacciones químicas se rigen por los mismos principios básicos.

14.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN

Cuatro factores permiten modificar la velocidad con que ocurre una reacción en particular:

1. **El estado físico de los reactivos**. Los reactivos deben unirse para reaccionar. Cuanto más rápido colisionen las moléculas reactantes unas con otras, más rápido reaccionan. Consideraremos que la mayoría de las reacciones son homogéneas y que implican disoluciones gaseosas o líquidas. Sin embargo, cuando los reactivos están en fases diferentes, se tienen condiciones heterogéneas y la reacción está limitada por el área de contacto de los reactivos. Así, las reacciones heterogéneas que incluyen sólidos tienden a proceder con más velocidad si aumenta el área superficial del sólido. Por ejemplo, un medicamento en forma de polvo fino se disuelve en el estómago y entra al torrente sanguíneo más rápidamente que el mismo medicamento en forma de tableta.
2. **Concentraciones de los reactivos**. La mayoría de las reacciones químicas ocurren más rápido si aumenta la concentración de uno o más de los reactivos. Por ejemplo, la lana de acero arde con dificultad en el aire, el cual contiene 20% de O_2, pero arde con facilidad en una flama blanca brillante ante oxígeno puro (◄ **FIGURA 14.2**). Conforme aumenta la concentración de los reactivos, se incrementa la frecuencia de las colisiones de las moléculas del reactivo, lo que origina velocidades de reacción mayores.
3. **Temperatura de reacción**. Las velocidades de reacciones químicas aumentan según se incrementa la temperatura. Por ejemplo, las reacciones bacterianas que originan la descomposición de la leche se llevan a cabo más rápido a temperatura ambiente que cuando la leche se encuentra a una temperatura más baja en un refrigerador. Al subir la temperatura, aumentan las energías cinéticas de las moléculas. ∞ (Sección 10.7) Cuando las moléculas se mueven más rápido, colisionan con más frecuencia y con mayor energía, lo que aumenta las velocidades de reacción.

4. **La presencia de un catalizador**. Los *catalizadores* son agentes que aumentan las velocidades de reacción sin consumirse. Afectan los tipos de colisiones (y, por lo tanto, alteran el mecanismo), lo que da lugar a la reacción. Los catalizadores desempeñan muchos papeles importantes en los organismos vivos, incluidos los seres humanos.

En el nivel molecular, las velocidades de reacción dependen de la frecuencia de las colisiones entre las moléculas. A mayor frecuencia, mayor resulta la velocidad de reacción. Sin embargo, para que una colisión conduzca a una reacción, debe ocurrir con la suficiente energía para romper los enlaces y con la orientación adecuada para que se formen nuevos enlaces en las posiciones específicas. A lo largo de este capítulo se considerarán estos factores.



PIÉNSELO UN POCO

En una reacción que incluye reactivos en estado gaseoso, ¿cómo afecta a la velocidad de reacción el aumento de las presiones parciales de los gases?

14.2 VELOCIDADES DE REACCIÓN

La *velocidad* de un evento se define como el *cambio* que ocurre en un intervalo determinado de *tiempo*. Esto significa que siempre que se habla de velocidad necesariamente va implicada la noción de tiempo. Por ejemplo, la velocidad de un automóvil se expresa como el cambio en la posición de este en un cierto periodo. Las unidades de esta velocidad por lo general son millas o kilómetros por hora, es decir, la cantidad que cambia (posición medida en millas o kilómetros) dividida entre un intervalo de tiempo (medido en horas).

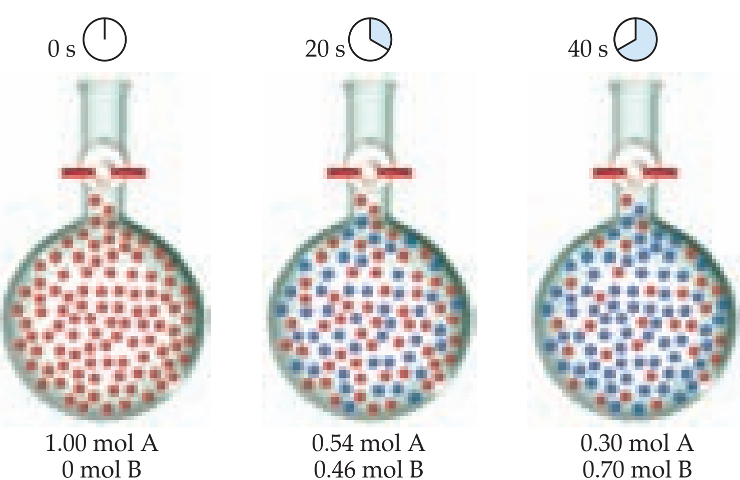
De forma similar, la velocidad de una reacción química es el cambio en la concentración de los reactivos o productos por unidad de tiempo. Las unidades de la velocidad de reacción por lo general son molaridad por segundo (M/s), es decir, el cambio de concentración medido en molaridad dividido entre un intervalo de tiempo medido en segundos.

Considere la reacción hipotética A $\longrightarrow$ B, que se ilustra en la ▼ **FIGURA 14.3**. Cada esfera roja representa 0.01 moles de A, cada esfera azul significa 0.01 moles de B y el recipiente tiene un volumen de 1.00 L. Al inicio de la reacción, hay 1.00 mol de A, así que la concentración es 1.00 mol/L = 1.00 M. Después de 20 s la concentración de A ha disminuido a 0.54 M, mientras que la de B ha aumentado a 0.46 M. La suma de las concentraciones aún es 1.00 M, ya que se produce 1 mol de B por cada mol de A que reacciona. Después de 40 s la concentración de A es 0.30 M y la de B es 0.70 M.



IMAGINE

Si A se convierte completamente en B, ¿qué tipo de moléculas quedarán en el recipiente?



▲ **FIGURA 14.3** **Avance de una reacción hipotética A $\longrightarrow$ B.**

La velocidad de esta reacción puede expresarse como la velocidad de desaparición del reactivo A o como la velocidad de aparición del producto B. La velocidad *promedio* de aparición de B en un intervalo de tiempo específico está dada por el cambio en la concentración de B dividido entre el cambio en el tiempo:

$$\text{Velocidad promedio de aparición de B} = \frac{\text{cambio en la concentración de B}}{\text{cambio en el tiempo}}$$

$$= \frac{[\text{B}] \text{ en } t_2 - [\text{B}] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} \qquad [14.1]$$

Se utilizan corchetes para encerrar una fórmula química, como en [B], para indicar la molaridad. La letra griega delta, Δ, se interpreta como "cambio en" y siempre es igual a un valor final menos un valor inicial. (Sección 5.2) La velocidad promedio de aparición de B en un intervalo de 20 s a partir del comienzo de la reacción ($t_1 = 0$ s a $t_2 = 20$ s) es

$$\text{Velocidad promedio} = \frac{0.46\,M - 0.00\,M}{20\text{ s} - 0\text{ s}} = 2.3 \times 10^{-2}\,M/\text{s}$$

También se podría expresar la velocidad de reacción en términos del reactivo, A. En este caso se describiría la velocidad de desaparición de A, lo cual se expresa como

$$\text{Velocidad promedio de desaparición de A} = -\frac{\text{cambio en la concentración de A}}{\text{cambio en el tiempo}}$$

$$= -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} \qquad [14.2]$$

Observe el signo menos en esta ecuación, el cual indica que la concentración de A disminuye. Por convención, *las velocidades siempre se expresan como cantidades positivas*. Como [A] disminuye, Δ[A] es un número negativo. El signo menos colocado en la ecuación convierte el Δ[A] negativo a una velocidad positiva de desaparición.

Ya que se consume una molécula de A por cada molécula de B que se forma, la velocidad promedio de desaparición de A es igual a la velocidad promedio de aparición de B:

$$\text{Velocidad promedio} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{0.54\,M - 1.00\,M}{20\text{ s} - 0\text{ s}} = 2.3 \times 10^{-2}\,M/\text{s}$$

EJERCICIO RESUELTO 14.1 Cálculo de la velocidad promedio de reacción

A partir de los datos de la figura 14.3, calcule la velocidad promedio a la que desaparece A en el intervalo de 20 s a 40 s.

SOLUCIÓN

Análisis Nos proporcionan la concentración de A a los 20 s (0.54 *M*) y a los 40 s (0.30 *M*), y se nos pide calcular la velocidad promedio de reacción en este intervalo.

Estrategia La velocidad promedio está dada por el cambio en la concentración, Δ[A], dividido entre el cambio de tiempo, Δ*t*. Como A es un reactivo, en el cálculo se utiliza un signo menos para hacer que la velocidad sea una cantidad positiva.

Solución $$\text{Velocidad promedio} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{0.30\,M - 0.54\,M}{40\text{ s} - 20\text{ s}} = 1.2 \times 10^{-2}\,M/\text{s}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice los datos de la figura 14.3 para calcular la velocidad promedio de aparición de B en el intervalo de tiempo de 0 a 40 s.

Respuesta: $1.8 \times 10^{-2}\,M/\text{s}$

TABLA 14.1 • Datos de la velocidad de reacción del C_4H_9Cl con agua

Tiempo, t(s)	$[C_4H_9Cl]$ (M)	Velocidad promedio (M/s)
0.0	0.1000	
		1.9×10^{-4}
50.0	0.0905	
		1.7×10^{-4}
100.0	0.0820	
		1.6×10^{-4}
150.0	0.0741	
		1.4×10^{-4}
200.0	0.0671	
		1.22×10^{-4}
300.0	0.0549	
		1.01×10^{-4}
400.0	0.0448	
		0.80×10^{-4}
500.0	0.0368	
		0.560×10^{-4}
800.0	0.0200	
10,000	0	

Cambio de la velocidad con el tiempo

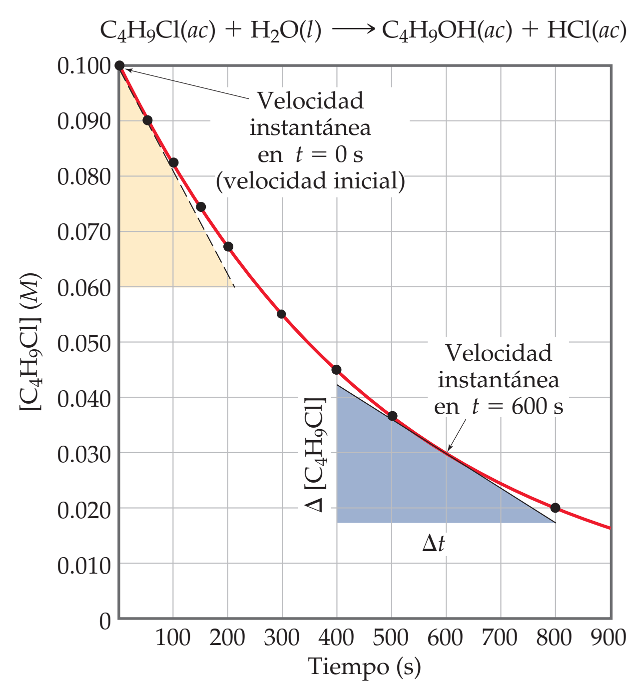
Ahora considere la reacción entre el cloruro de butilo (C_4H_9Cl) y el agua para formar alcohol butílico (C_4H_9OH) y ácido clorhídrico:

$$C_4H_9Cl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow C_4H_9OH(ac) + HCl(ac) \quad [14.3]$$

Suponga que se prepara una disolución acuosa de C_4H_9Cl 0.1000 M y se mide la concentración de C_4H_9Cl en varios momentos después del tiempo cero (cuando se mezclan los reactivos y en el que, por lo tanto, inicia la reacción). Se pueden emplear los datos resultantes, que se muestran en las dos primeras columnas de la ▲ **TABLA 14.1**, para calcular la velocidad promedio de desaparición del C_4H_9Cl en varios intervalos de tiempo; estas velocidades se presentan en la tercera columna. Observe que la velocidad promedio disminuye durante cada intervalo de 50 s en las primeras mediciones y continúa disminuyendo durante intervalos incluso más prolongados en las mediciones restantes. *Es común que las velocidades disminuyan conforme una reacción avanza porque la concentración de los reactivos disminuye*. El cambio en la velocidad conforme la reacción procede también se aprecia en una gráfica de $[C_4H_9Cl]$ contra tiempo (► **FIGURA 14.4**). Observe cómo la pendiente de la curva disminuye con el tiempo, indicando una disminución de la velocidad de reacción.

IMAGINE

¿Cómo cambia la velocidad de reacción instantánea conforme la reacción procede?



▲ **FIGURA 14.4 Concentración de cloruro de butilo (C_4H_9Cl) como una función del tiempo.**

Velocidad instantánea

Las gráficas que muestran cómo cambia la concentración de un reactivo o producto con el tiempo, como la figura 14.4, permiten evaluar la **velocidad instantánea** de una reacción, que es la velocidad en un instante particular durante la reacción. Esta se determina a partir de la pendiente de la curva en el punto de interés. En la figura 14.4 se trazaron dos tangentes, una recta punteada que pasa por el punto en $t = 0$ s y una recta continua que atraviesa el punto en $t = 600$ s. Las pendientes de estas rectas tangentes dan las velocidades instantáneas en estos dos tiempos.* Para determinar la velocidad instantánea en 600 s, se trazan las rectas horizontal y vertical para formar el triángulo recto azul en la figura 14.4. La pendiente de la recta tangente es la razón de la altura del lado vertical entre la longitud del lado horizontal:

$$\text{Velocidad instantánea} = -\frac{\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = -\frac{(0.017 - 0.042)\,M}{(800 - 400)\text{s}}$$
$$= 6.3 \times 10^{-5}\ M/\text{s}$$

*Si desea repasar la determinación gráfica de pendientes, consulte el apéndice A. Si está familiarizado con el cálculo, verá que la velocidad promedio se aproxima a la velocidad instantánea conforme el intervalo de tiempo se acerca a cero. Este límite, en la notación del cálculo, se representa como $-d[C_4H_9Cl]/dt$.

En los análisis que siguen, el término *velocidad* significa velocidad instantánea, a menos que se indique lo contrario. La velocidad instantánea en $t = 0$ se conoce como *velocidad inicial* de la reacción. Para comprender la diferencia entre ambas, imagine que ha conducido 98 mi en 2.0 h. Su velocidad promedio del viaje es 49 mi/h, mientras que su velocidad instantánea en cualquier momento durante el viaje fue la que marcó el velocímetro en dicho momento.

EJERCICIO RESUELTO 14.2 **Cálculo de la velocidad instantánea de una reacción**

Utilice la figura 14.4 para calcular la velocidad instantánea de desaparición de C_4H_9Cl en $t = 0$ s (la velocidad inicial).

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar una velocidad instantánea a partir de una gráfica de concentración del reactivo contra tiempo.

Estrategia Para obtener la velocidad instantánea en $t = 0$, se debe determinar la pendiente de la curva en $t = 0$. Se dibuja la tangente sobre la gráfica como la hipotenusa del triángulo. La pendiente de esta línea recta es igual al cambio en el eje vertical dividido entre el cambio correspondiente en el eje horizontal (es decir, el cambio de la molaridad sobre el cambio de tiempo).

Solución La recta tangente cae de $[C_4H_9Cl] = 0.100\ M$ a $0.060\ M$ en un cambio de tiempo de 0 s a 210 s. De este modo, la velocidad inicial es

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = -\frac{(0.060 - 0.100)\ M}{(210 - 0)\ \text{s}} = 1.9 \times 10^{-4}\ M/\text{s}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

A partir de la figura 14.4, determine la velocidad instantánea de desaparición de C_4H_9Cl al tiempo $t = 300$ s.

Respuesta: $1.1 \times 10^{-4}\ M/\text{s}$

 **PIÉNSELO UN POCO**

¿Cuál es la diferencia entre la velocidad promedio y la velocidad instantánea? En una reacción dada, ¿estas dos velocidades pueden tener siempre el mismo valor numérico?

Velocidades de reacción y estequiometría

Durante el análisis de la reacción hipotética A $\longrightarrow$ B, se vio que la estequiometría requiere que la velocidad de desaparición de A sea igual a la velocidad de aparición de B. Asimismo, la estequiometría de la ecuación 14.3 indica que se produce 1 mol de C_4H_9OH por cada mol de C_4H_9Cl que se consume. Por lo tanto, la velocidad de aparición de C_4H_9OH es igual a la de desaparición de C_4H_9Cl:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = \frac{\Delta[C_4H_9OH]}{\Delta t}$$

¿Qué ocurre cuando las relaciones estequiométricas no son uno a uno? Por ejemplo, considere la reacción $2\,HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$. Puede medirse la velocidad de desaparición del HI o la velocidad de aparición de H_2 o de I_2. Como desaparecen 2 moles de HI por cada mol que se forma de H_2 o I_2, la velocidad de desaparición de HI es el doble de la velocidad de aparición de H_2 o de I_2. ¿Cómo se decide cuál número emplear para la velocidad de la reacción? Dependiendo de si se monitorea a HI, I_2 o H_2, las velocidades pueden diferir por un factor de dos. Para plantear este problema, es necesario tomar en cuenta la estequiometría de la reacción. Si se desea obtener un número para la velocidad de la reacción que no dependa de qué componente se midió, se debe dividir la velocidad de desaparición del HI entre 2 (su coeficiente en la ecuación química balanceada):

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

En general, para la reacción

$$a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$$

la velocidad está dada por

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t} \qquad [14.4]$$

Cuando se habla de la velocidad de una reacción sin especificar un reactivo o producto en particular, se debe interpretar en este sentido.*

EJERCICIO RESUELTO 14.3 **Relacionar las velocidades de aparición de productos con las de desaparición de reactivos**

a) ¿Cómo se relaciona la velocidad de desaparición del ozono con la velocidad de aparición del oxígeno en la reacción $2\ O_3(g) \longrightarrow 3\ O_2(g)$?

b) Si la velocidad de aparición del O_2, $\Delta[O_2]/\Delta t$, es $6.0 \times 10^{-5}\ M/s$ en un instante particular, ¿a qué velocidad desaparece el O_3 en este mismo instante, $-\Delta[O_3]/\Delta t$?

SOLUCIÓN

Análisis Se da una ecuación química balanceada y se pide relacionar la velocidad de aparición del producto con la velocidad de desaparición del reactivo.

Estrategia Se utilizan los coeficientes en la ecuación química como se muestra en la ecuación 14.4 para expresar las velocidades relativas de las reacciones.

Solución

a) Al emplear los coeficientes en la ecuación balanceada y la relación dada por la ecuación 14.4 se tiene:

$$\text{Velocidad} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

b) Al despejar la velocidad de desaparición del O_3 de la ecuación del inciso *a*), $-\Delta[O_3]/\Delta t$, resulta:

$$-\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = \frac{2}{3}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{2}{3}(6.0 \times 10^{-5}\ M/s) = 4.0 \times 10^{-5}\ M/s$$

Comprobación Se aplica un factor estequiométrico para convertir la velocidad de formación de O_2 a la velocidad de desaparición de O_3:

$$-\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = \left(6.0 \times 10^{-5}\ \frac{\text{mol } O_2/\text{L}}{\text{s}}\right)\left(\frac{2\ \text{mol } O_3}{3\ \text{mol } O_2}\right) = 4.0 \times 10^{-5}\ \frac{\text{mol } O_3/\text{L}}{\text{s}}$$
$$= 4.0 \times 10^{-5}\ M/s$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La velocidad de descomposición de N_2O_5 en la reacción $2\ N_2O_5(g) \longrightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$ en un instante particular es de $4.2 \times 10^{-7}\ M/s$. ¿Cuál es la velocidad de aparición de ***a***) NO_2 y ***b***) O_2 en ese instante?

Respuestas: ***a***) $8.4 \times 10^{-7}\ M/s$, ***b***) $2.1 \times 10^{-7}\ M/s$

14.3 CONCENTRACIÓN Y LAS LEYES DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN

Una manera de estudiar el efecto de la concentración sobre la velocidad de reacción es determinar la forma en que la velocidad inicial de una reacción depende de las concentraciones iniciales. Por ejemplo, se podría estudiar la velocidad de la reacción

$$NH_4^+(ac) + NO_2^-(ac) \longrightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

midiendo la concentración de NH_4^+ o NO_2^- como una función del tiempo o midiendo el volumen de N_2 recolectado en función del tiempo. Como los coeficientes estequiométricos del NH_4^+, NO_2^- son los mismos, entonces todas estas velocidades son iguales.

La ▼ **TABLA 14.2** muestra que cambiando la concentración inicial de algún reactivo se altera la velocidad de reacción inicial. Si se duplica $[NH_4^+]$ manteniendo $[NO_2^-]$ constante,

TABLA 14.2 • Datos de velocidad para la reacción de los iones amonio y nitrito en agua a 25 °C

Número de experimento	Concentración inicial de NH_4^+ (M)	Concentración inicial de NO_2^- (M)	Velocidad inicial observada (M/s)
1	0.0100	0.200	5.4×10^{-7}
2	0.0200	0.200	10.8×10^{-7}
3	0.0400	0.200	21.5×10^{-7}
4	0.200	0.0202	10.8×10^{-7}
5	0.200	0.0404	21.6×10^{-7}
6	0.200	0.0808	43.3×10^{-7}

*La ecuación 14.4 no es válida si otras sustancias además de C y D se forman en cantidades significativas. Por ejemplo, en ocasiones se acumula cierta concentración de algunas sustancias intermedias antes de formar los productos finales. En ese caso, la relación entre la velocidad de desaparición de los reactivos y la velocidad de aparición de los productos no está dada por la ecuación 14.4. Todas las reacciones cuyas velocidades se consideran en este capítulo cumplen la ecuación 14.4.

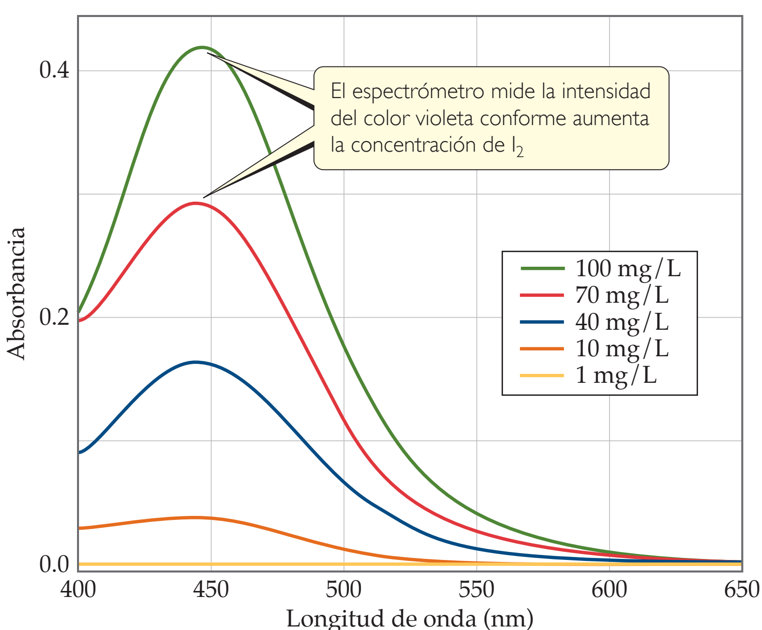
se duplica la velocidad (compare los experimentos 1 y 2). Si se incrementa $[NH_4^+]$ por un factor de 4, pero $[NO_2^-]$ queda igual (experimentos 1 y 3), la velocidad cambia por un factor de 4 y así sucesivamente. Estos resultados indican que la velocidad de reacción inicial es proporcional a $[NH_4^+]$. Cuando $[NO_2^-]$ se cambia de manera similar manteniendo constante a $[NH_4^+]$ la velocidad se ve afectada de la misma forma. Así, la velocidad también es directamente proporcional a la concentración de NO_2^-.

UNA MIRADA DE CERCA

USO DE MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS PARA MEDIR VELOCIDADES DE REACCIÓN

Es posible utilizar una variedad de técnicas para dar seguimiento a la concentración de un reactivo y un producto durante una reacción, incluyendo los métodos espectroscópicos, los cuales se basan en la capacidad de las sustancias para absorber (o emitir) luz. Los estudios sobre cinética espectroscópica se realizan por lo general con la mezcla de reacción en el compartimiento de muestra de un *espectrómetro*, un instrumento que mide la cantidad de luz transmitida o absorbida por una muestra en diferentes longitudes de onda. Para estudios cinéticos, el espectrómetro se calibra para medir la luz absorbida en una longitud de onda característica de uno de los reactivos o productos. Por ejemplo, en la descomposición de HI(*g*) en $H_2(g)$ e $I_2(g)$, tanto el HI como el H_2 son incoloros, mientras que el I_2 es violeta. Durante la reacción, el color violeta de la mezcla de reacción se hace más intenso a medida que se forma I_2. Así, la luz visible de una longitud de onda adecuada puede utilizarse para dar seguimiento a la reacción (▶ **FIGURA 14.5**).

La ▼ **FIGURA 14.6** muestra los componentes básicos de un espectrómetro. Este mide la cantidad de luz absorbida por la muestra al comparar la intensidad de la luz emitida de la fuente de luz con la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra para varias longitudes de onda. Cuanto más aumenta la concentración de I_2 y su color se vuelve más intenso, se incrementa la cantidad de luz absorbida por la mezcla de reacción, como se ve en la figura 14.5, ocasionando que llegue menos luz al detector.



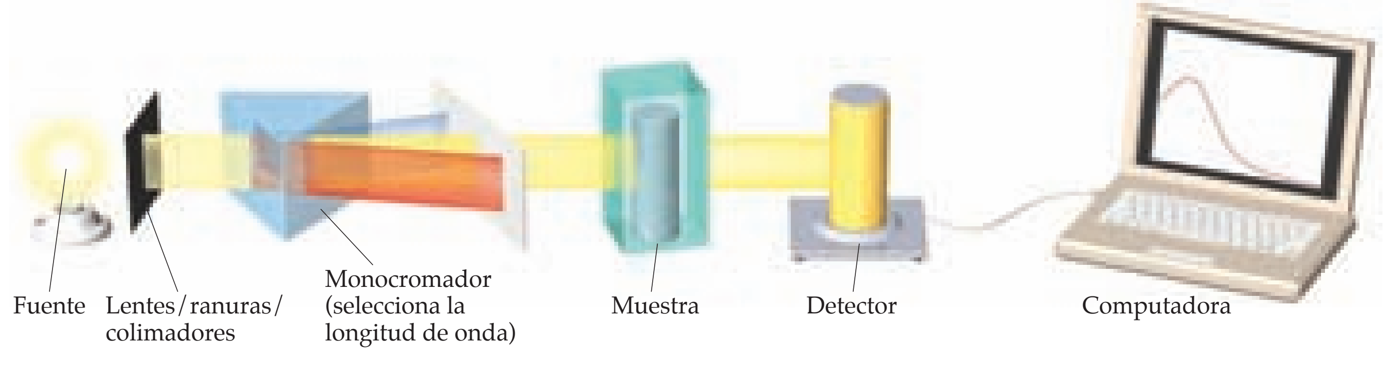
▲ **FIGURA 14.5 Espectro visible de I_2 para diferentes concentraciones.**

La *ley de Beer* relaciona la cantidad de luz absorbida con la concentración de la sustancia absorbente:

$$A = \epsilon bc \qquad [14.5]$$

En esta ecuación, A es la absorbancia medida, ϵ es el coeficiente de extinción (una característica de la sustancia que se monitorea en una longitud de onda luminosa determinada), b es la longitud de la trayectoria por la que debe pasar la luz y c es la concentración molar de la sustancia absorbente. Así, la concentración es directamente proporcional a la absorbancia. Muchas compañías químicas y farmacéuticas emplean de forma rutinaria la ley de Beer para calcular la concentración de disoluciones purificadas de los compuestos que fabrican.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 14.107, 14.108



▲ **FIGURA 14.6 Componentes básicos de un espectrómetro.**

La forma en que la velocidad depende de las concentraciones de los reactivos se expresa mediante la ecuación

$$\text{Velocidad} = k[NH_4^+][NO_2^-] \qquad [14.6]$$

Una ecuación como la 14.6, la cual muestra cómo la velocidad depende de las concentraciones de los reactivos, se conoce como **ley de velocidad**. Para la reacción general,

$$a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$$

la ley de velocidad generalmente tiene la forma

$$\text{Velocidad} = k[A]^m[B]^n \qquad [14.7]$$

La constante k se conoce como **constante de velocidad**. La magnitud de k sufre un cambio con la temperatura y, por lo tanto, determina cómo afecta la temperatura a la velocidad, como se verá en la sección 14.5. Los exponentes m y n por lo general son números enteros pequeños. En breve se aprenderá que, si se conocen m y n para una reacción, entonces puede lograrse un gran entendimiento de las etapas individuales que ocurren durante la reacción.



PIÉNSELO UN POCO

¿En qué difieren la velocidad de reacción, la constante de velocidad y la ley de velocidad?

Una vez que se conoce la ley de velocidad para una reacción y la velocidad de reacción para un conjunto de concentraciones, es posible calcular el valor de k. Por ejemplo, utilizando los valores de la tabla 14.2 para el experimento 1 es posible sustituir en la ecuación 14.6:

$$5.4 \times 10^{-7}\,M/\text{s} = k(0.0100\,M)(0.200\,M)$$

$$k = \frac{5.4 \times 10^{-7}\,M/\text{s}}{(0.0100\,M)(0.200\,M)} = 2.7 \times 10^{-4}\,M^{-1}\,\text{s}^{-1}$$

Tal vez quiera comprobar que este mismo valor de k se obtiene empleando cualquiera de los otros resultados experimentales dados en la tabla 14.2.

Una vez que se tienen tanto la ley de velocidad como el valor de k para una reacción, se puede calcular la velocidad de reacción para cualquier conjunto de concentraciones. Por ejemplo, utilizando la ecuación 14.7 con $k = 2.7 \times 10^{-4}\,M^{-1}\,\text{s}^{-1}$, $m = 1$ y $n = 1$, se calcula la velocidad para $[NH_4^+] = 0.100\,M$ y $[NO_2^-] = 0.100\,M$:

$$\text{Velocidad} = (2.7 \times 10^{-4}\,M^{-1}\,\text{s}^{-1})(0.100\,M)\,(0.100\,M) = 2.7 \times 10^{-6}\,M/\text{s}$$



PIÉNSELO UN POCO

¿La constante de velocidad tiene las mismas unidades que la velocidad de reacción? Explique su respuesta.

Órdenes de reacción: Los exponentes en la ley de velocidad

La ley de velocidad para la mayoría de las reacciones tiene la forma general

$$\text{Velocidad} = k[\text{reactivo 1}]^m[\text{reactivo 2}]^n \ldots \qquad [14.8]$$

Los exponentes m y n se conocen como **órdenes de reacción**. Por ejemplo, considere de nuevo la ley de velocidad para la reacción de NH_4^+ con NO_2^-:

$$\text{Velocidad} = k[NH_4^+][NO_2^-]$$

Como el exponente de $[NH_4^+]$ es 1, la velocidad es de *primer orden* en NH_4^+. La velocidad también es de primer orden con respecto a NO_2^-. (El exponente 1 no se muestra en las leyes de velocidad). El **orden general de la reacción** es la suma de los órdenes con respecto a cada reactivo representado en la ley de velocidad. Así, para la reacción NH_4^+– NO_2^- la ley de velocidad tiene un orden de reacción general de 1 + 1 = 2 y la reacción es de *segundo orden general.*

Los exponentes en una ley de velocidad indican cómo la velocidad se ve afectada por la concentración de cada reactivo. Debido a que la velocidad a la que reacciona el NH_4^+ con el NO_2^- depende de $[NH_4^+]$ elevado a la primera potencia, la velocidad se duplica cuando $[NH_4^+]$ se duplica, se triplica cuando $[NH_4^+]$ se triplica, y así sucesivamente. Asimismo, si se duplica o se triplica $[NO_2^-]$ la velocidad se duplica o se triplica. Si una ley de velocidad es de

segundo orden con respecto a un reactivo, $[A]^2$, entonces duplicar la concentración de esa sustancia ocasiona que la velocidad de reacción se cuadruplique $[2]^2 = 4$, y triplicar la concentración provoca que la velocidad aumente nueve veces: $[3]^2 = 9$.

Los siguientes son algunos ejemplos adicionales sobre leyes de velocidad determinadas experimentalmente:

$$2\,N_2O_5(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g) \quad \text{Velocidad} = k[N_2O_5] \qquad [14.9]$$

$$CHCl_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + HCl(g) \quad \text{Velocidad} = k[CHCl_3][Cl_2]^{1/2} \qquad [14.10]$$

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI(g) \quad \text{Velocidad} = k[H_2][I_2] \qquad [14.11]$$

Aunque los exponentes de una ley de velocidad en ocasiones son los mismos que los coeficientes de la ecuación balanceada, este no es necesariamente el caso, como lo muestran las ecuaciones 14.9 y 14.10. Para cualquier reacción, *la ley de velocidad debe determinarse experimentalmente*. En la mayoría de las leyes de velocidad los órdenes de reacción son 0, 1 o 2. Sin embargo, a veces se encuentran casos con un orden de reacción fraccionario (como en la ecuación 14.10) o incluso negativo.



PIÉNSELO UN POCO

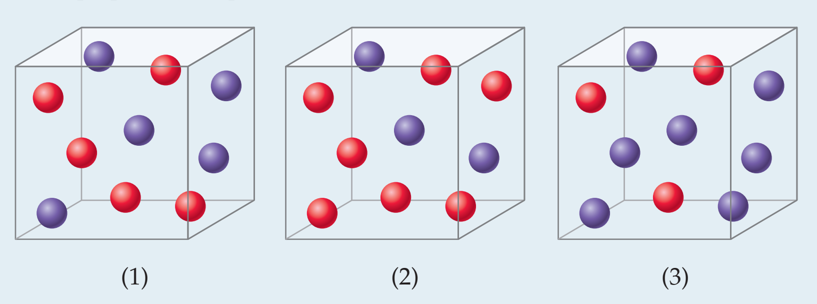
La ley de velocidad determinada experimentalmente para la reacción $2\,NO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$ es velocidad $= k[NO]^2[H_2]$.

a) ¿Cuáles son los órdenes de reacción en esta ley de velocidad?

b) ¿Duplicar la concentración de NO tiene el mismo efecto sobre la velocidad que duplicar la concentración de H_2?

EJERCICIO RESUELTO 14.4 Relación de la ley de velocidad con el efecto de la concentración sobre la velocidad

Considere una reacción $A + B \longrightarrow C$ en la que velocidad $= k[A][B]^2$. Cada una de las siguientes cajas representa una mezcla de reacción en la que A aparece como esferas rojas y B como esferas color púrpura. Clasifique estas mezclas en orden de velocidad de reacción creciente.



SOLUCIÓN

Análisis Nos dan tres cajas que contienen distintas cantidades de esferas que representan mezclas con diferentes concentraciones de reactivo. Se nos pide utilizar la ley de velocidad y las composiciones de las cajas para clasificar las mezclas en orden creciente de velocidades de reacción.

Estrategia Como las tres cajas tienen el mismo volumen, se puede colocar el número de esferas de cada tipo considerando la ley de velocidad y calcular la velocidad para cada caja.

Solución

La caja 1 contiene 5 esferas rojas y 5 púrpuras, lo que da una velocidad de

$$\text{Caja 1: Velocidad} = k(5)(5)^2 = 125k$$

La caja 2 contiene 7 esferas rojas y 3 púrpuras:

$$\text{Caja 2: Velocidad} = k(7)(3)^2 = 63k$$

La caja 3 contiene 3 esferas rojas y 7 púrpuras:

$$\text{Caja 3: Velocidad} = k(3)(7)^2 = 147k$$

La velocidad más lenta es $63k$ (caja 2) y la más rápida es $147k$ (caja 3). Así, las velocidades varían en el orden $2 < 1 < 3$.

Comprobación Cada caja contiene 10 esferas. La ley de velocidad indica que en este caso [B] tiene más influencia sobre la velocidad que [A], debido a que B tiene un orden de reacción más elevado. Por lo tanto, la mezcla con la concentración más alta de B (la que tiene más esferas de color púrpura) debería reaccionar más rápido. Este análisis confirma el orden $2 < 1 < 3$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Suponga que velocidad $= k[A][B]$, clasifique las mezclas representadas en el ejercicio resuelto anterior en orden de velocidad creciente.

Respuesta: $2 = 3 < 1$

Magnitudes y unidades de las constantes de velocidad

Si los químicos desean comparar reacciones para evaluar cuáles son relativamente más rápidas y cuáles son relativamente más lentas, la magnitud de interés es la constante de velocidad. Una regla general es que un valor grande de k ($\sim 10^9$ o mayor) significa una reacción rápida y un valor pequeño de k (10 o menor) indica una reacción lenta.


PIÉNSELO UN POCO

¿Qué significa si k es 0?

Las unidades de la constante de velocidad dependen del orden general de reacción de la ley de velocidad. Por ejemplo, en una reacción que es de segundo orden general, las unidades de la constante de velocidad deben cumplir la ecuación:

$$\text{Unidades de velocidad} = (\text{unidades de la constante de velocidad})(\text{unidades de concentración})^2$$

Por lo tanto, en nuestras unidades usuales de molaridad para la concentración y de segundos para el tiempo se tiene:

$$\text{Unidades de la constante de velocidad} = \frac{\text{unidades de velocidad}}{(\text{unidades de concentración})^2} = \frac{M/\text{s}}{M^2} = M^{-1}\,\text{s}^{-1}$$

EJERCICIO RESUELTO 14.5 **Determinación de los órdenes de reacción y las unidades de las constantes de velocidad**

a) ¿Cuáles son los órdenes generales de reacción para las reacciones descritas en las ecuaciones 14.9 y 14.10? ***b)*** ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad para la ley de velocidad de la ecuación 14.9?

SOLUCIÓN

Análisis Contamos con dos leyes de velocidad y se pide expresar ***a)*** el orden general de reacción de cada una y ***b)*** las unidades de la constante de velocidad para la primera reacción.

Estrategia El orden general de reacción es la suma de los exponentes en la ley de velocidad. Las unidades de la constante de velocidad, k, se encuentran utilizando las unidades normales de velocidad (M/s) y de concentración (M) en la ley de velocidad y aplicando el álgebra para despejar k.

Solución

a) La velocidad de la reacción en la ecuación 14.9 es de primer orden en N_2O_5 y de primer orden general. La reacción representada por la ecuación 14.10 es de primer orden en $CHCl_3$ y de un medio orden con respecto al Cl_2. El orden general de reacción es de tres medios.

b) En el caso de la ley de velocidad para la ecuación 14.9, se tiene

$$\text{Unidades de velocidad} = (\text{unidades de la constante de velocidad})(\text{unidades de concentración})$$

entonces,

$$\text{Unidades de la constante de velocidad} = \frac{\text{unidades de velocidad}}{\text{unidades de concentración}} = \frac{M/\text{s}}{M} = \text{s}^{-1}$$

Observe que las unidades de la constante de velocidad cambian cuando cambia el orden general de la reacción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) ¿Cuál es el orden de reacción del reactivo H_2 en la ecuación 14.11? ***b)*** ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad de la ecuación 14.11?

Respuestas: ***a)*** 1, ***b)*** $M^{-1}\,\text{s}^{-1}$

Uso de las velocidades iniciales para determinar las leyes de velocidad

Hemos visto que las leyes de velocidad de la mayoría de las reacciones tiene la forma general

$$\text{Velocidad} = k[\text{reactivo 1}]^m[\text{reactivo 2}]^n \ldots$$

Así, la tarea de determinar la ley de velocidad se convierte en la determinación de los órdenes de reacción *m* y *n*. En la mayoría de las reacciones, los órdenes de reacción son 0, 1 o 2. Si una reacción es de orden cero con respecto a un reactivo específico, cambiar su concentración no afectará la velocidad (siempre y cuando algo del reactivo esté presente), ya que cualquier concentración elevada a la potencia cero es igual a 1. Por otra parte, cuando una reacción es de primer orden con respecto a un reactivo, cambiar la concentración de dicho reactivo produce cambios proporcionales en la velocidad. Así, cuando se duplica la concentración se duplicará la velocidad, y así sucesivamente. Por último, cuando la ley de velocidad es de segundo orden en un reactivo en particular, duplicar su concentración ocasiona que la velocidad aumente en un factor de $2^2 = 4$, triplicar su concentración implica que la velocidad se incremente en un factor de $3^2 = 9$, y así sucesivamente.

Al trabajar con leyes de velocidad, es importante darse cuenta de que la *velocidad* de una reacción depende de la concentración, pero la *constante de la velocidad* no depende de ella. Como se verá más adelante en este capítulo, la constante de velocidad (y por lo tanto, la velocidad de reacción) se ve afectada por la temperatura y por la presencia de un catalizador.

EJERCICIO RESUELTO 14.6 Determinación de una ley de velocidad a partir de datos de velocidad inicial

Se midió la velocidad inicial de una reacción $A + B \longrightarrow C$ para varias concentraciones iniciales distintas de A y B, y los resultados son los siguientes:

Número de experimento	[A] (*M*)	[B] (*M*)	Velocidad inicial (*M*/s)
1	0.100	0.100	4.0×10^{-5}
2	0.100	0.200	4.0×10^{-5}
3	0.200	0.100	16.0×10^{-5}

A partir de estos datos, determine ***a***) la ley de velocidad para la reacción, ***b***) la constante de velocidad, ***c***) la velocidad de reacción cuando [A] = 0.050 *M* y [B] = 0.100 *M*.

SOLUCIÓN

Análisis Se cuenta con una tabla de datos que relaciona las concentraciones de reactivos con velocidades iniciales de reacción y se pide determinar ***a***) la ley de velocidad, ***b***) la constante de velocidad y ***c***) la velocidad de reacción para un conjunto de concentraciones que no aparece en la tabla.

Estrategia
a) Suponemos que la ley de velocidad tiene la siguiente forma: Velocidad $= k[A]^m[B]^n$. Entonces deben utilizarse los datos proporcionados para deducir los órdenes de reacción *m* y *n* con la finalidad de determinar cómo los cambios en la concentración modifican la velocidad. ***b***) Una vez conocidos *m* y *n*, se utiliza la ley de velocidad y uno de los conjuntos de datos para deducir la constante de velocidad, *k*. ***c***) Ahora que se tiene tanto la constante de velocidad como los órdenes de reacción, se emplea la ley de velocidad con las concentraciones dadas para calcular la velocidad.

Solución
a) Al comparar los experimentos 1 y 2, se observa que [A] se mantiene constante y [B] se duplica. Así, este par de experimentos muestra cómo [B] afecta la velocidad, lo que permite deducir el orden de la ley de velocidad con respecto a B. Como la velocidad es la misma cuando [B] se duplica, la concentración de B no tiene efecto sobre la velocidad de reacción. Por lo tanto, la ley de velocidad es de orden cero con respecto a B (es decir, $n = 0$).

En los experimentos 1 y 3, [B] se mantiene constante, y estos datos muestran cómo [A] afecta la velocidad. Mantener [B] constante mientras se duplica [A] ocasiona que la velocidad aumente cuatro veces. Este resultado indica que la velocidad es proporcional a $[A]^2$ (es decir, la reacción es de segundo orden en A). Así que, la ley de velocidad es

$$\text{Velocidad} = k[A]^2[B]^0 = k[A]^2$$

b) A partir de la ley de velocidad y de los datos del experimento 1, se obtiene

$$k = \frac{\text{velocidad}}{[A]^2} = \frac{4.0 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{(0.100\ M)^2} = 4.0 \times 10^{-3}\ M^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

c) Utilizando la ley de velocidad del inciso *a*) y la constante de velocidad del inciso *b*), se obtiene

$$\text{Velocidad} = k[A]^2 = (4.0 \times 10^{-3}\ M^{-1}\ \text{s}^{-1})(0.050\ M)^2 = 1.0 \times 10^{-5}\ M/\text{s}$$

Como [B] no es parte de la ley de velocidad, resulta irrelevante para la velocidad si al menos hay un poco de B presente para reaccionar con A.

Comprobación Una buena forma de comprobar nuestra ley de velocidad es utilizar las concentraciones del experimento 2 o 3 y ver si puede calcularse correctamente la velocidad. Si se emplean los datos del experimento 3, se obtiene

$$\text{Velocidad} = k[\text{A}]^2 = (4.0 \times 10^{-3}\,M^{-1}\,\text{s}^{-1})(0.200\,M)^2 = 1.6 \times 10^{-4}\,M/\text{s}$$

Así, la ley de velocidad reproduce exactamente los datos y proporciona tanto el número correcto como las unidades adecuadas de la velocidad.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Los siguientes datos se midieron para la reacción de óxido nítrico con hidrógeno:

$$2\,\text{NO}(g) + 2\,\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 2\,\text{H}_2\text{O}(g)$$

Número de experimento	[NO] (*M*)	[H_2] (*M*)	Velocidad inicial (*M*/s)
1	0.10	0.10	1.23×10^{-3}
2	0.10	0.20	2.46×10^{-3}
3	0.20	0.10	4.92×10^{-3}

a) Determine la ley de velocidad para esta reacción. ***b***) Calcule la constante de velocidad. ***c***) Calcule la velocidad cuando [NO] = 0.050 *M* y [H_2] = 0.150 *M*.

Respuestas: ***a***) velocidad = $k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$, ***b***) $k = 1.2\,M^{-2}\,\text{s}^{-1}$, ***c***) velocidad = $4.5 \times 10^{-4}\,M/\text{s}$

14.4 CAMBIO DE LA CONCENTRACIÓN CON EL TIEMPO

Las leyes de velocidad examinadas hasta ahora permiten calcular la velocidad de una reacción a partir de la constante de velocidad y de las concentraciones de los reactivos. Estas leyes también pueden convertirse en ecuaciones que muestren la relación entre las concentraciones de los reactivos o productos y el tiempo. Las matemáticas requeridas para lograr esta conversión implican al cálculo. No se espera que el lector realice las operaciones de cálculo; sin embargo, sí debería estar en condiciones de utilizar las ecuaciones resultantes. Se aplicará esta conversión a tres de las leyes de velocidad más sencillas: aquellas que son de orden general cero, uno y dos.

Reacciones de primer orden

Una **reacción de primer orden** es aquella cuya velocidad depende de la concentración de un solo reactivo elevada a la primera potencia. Para una reacción del tipo A ⟶ productos, la ley de velocidad puede ser de primer orden:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k[\text{A}]$$

Esta forma de una ley de velocidad, la cual expresa cómo la velocidad depende de la concentración, se conoce como *ley de velocidad diferencial*. Utilizando una operación de cálculo llamada integración, esta relación se transforma en una ecuación que relaciona la concentración inicial de A, $[\text{A}]_0$, con su concentración en cualquier otro tiempo t, $[\text{A}]_t$:

$$\ln[\text{A}]_t - \ln[\text{A}]_0 = -kt \quad \text{o} \quad \ln\frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt \qquad [14.12]$$

Esta forma de la ley de velocidad se conoce como *ley de velocidad integrada*. La función "ln" de la ecuación 14.12 es el logaritmo natural (apéndice A.2). La ecuación 14.12 también se reordena como sigue:

$$\ln[\text{A}]_t = -kt + \ln[\text{A}]_0 \qquad [14.13]$$

Las ecuaciones 14.12 y 14.13 se pueden utilizar con cualesquiera unidades de concentración, siempre y cuando sean las mismas para $[A]_t$ y $[A]_0$.

En el caso de una reacción de primer orden, las ecuaciones 14.12 o 14.13 se emplean de varias formas. Dada cualquiera de las tres siguientes cantidades, es posible despejar la cuarta: k, t, $[A]_0$ y $[A]_t$. Así, se utilizarían estas ecuaciones para determinar: **1.** la concentración de un reactivo restante en cualquier momento después de iniciada la reacción, **2.** el tiempo requerido para que reaccione una fracción dada de muestra, o **3.** el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo disminuya hasta cierto nivel.

EJERCICIO RESUELTO 14.7 Uso de la ley de velocidad integrada de primer orden

La descomposición de cierto insecticida en agua a 12 °C sigue la cinética de primer orden con una constante de velocidad de 1.45 año^{-1}. Una cantidad de este insecticida se desecha en un lago el 1 de junio, lo que da lugar a una concentración de 5.0×10^{-7} g/cm^3. Suponga que la temperatura promedio del lago es de 12 °C. ***a)*** ¿Cuál es la concentración del insecticida el 1 de junio del siguiente año? ***b)*** ¿Cuánto tiempo se necesitará para que la concentración del insecticida disminuya a 3.0×10^{-7} g/cm^3?

SOLUCIÓN

Análisis Se cuenta con la constante de velocidad para una reacción que cumple la cinética de primer orden, así como con información sobre las concentraciones y los tiempos, y se pide calcular cuánto reactivo (insecticida) queda después de un año. También debe determinarse el intervalo de tiempo necesario para lograr una concentración específica de insecticida. Como el ejercicio proporciona el tiempo en *a*) y pide determinarlo en *b*), entonces se necesita la ley de velocidad integrada, ecuación 14.13.

Estrategia
a) Se tienen $k = 1.45$ año^{-1}, $t = 1.00$ año e $[\text{insecticida}]_0 = 5.0 \times 10^{-7}$ g/cm^3, y así puede despejarse $[\text{insecticida}]_t$ de la ecuación 14.13. ***b)*** Aquí $k = 1.45$ año^{-1}, $[\text{insecticida}]_0 = 5.0 \times 10^{-7}$ g/cm^3 e $[\text{insecticida}]_t = 3.0 \times 10^{-7}$ g/cm^3, y se despeja el tiempo, t, de la ecuación 14.13.

Solución

a) Se sustituyen las cantidades conocidas en la ecuación 14.13 y se tiene:

$$\ln[\text{insecticida}]_{t=1\text{ año}} = -(1.45\text{ año}^{-1})(1.00\text{ año}) + \ln(5.0 \times 10^{-7})$$

Se emplea la función ln de una calculadora para evaluar el segundo término de la derecha, y se deduce que

$$\ln[\text{insecticida}]_{t=1\text{ año}} = -1.45 + (-14.51) = -15.96$$

Para obtener $[\text{insecticida}]_{t=1\text{ año}}$, se utiliza la función inversa del logaritmo natural, o e^x, en la calculadora:

$$[\text{insecticida}]_{t=1\text{ año}} = e^{-15.96} = 1.2 \times 10^{-7}\text{ g/cm}^3$$

Observe que las unidades de concentración para $[A]_t$ y $[A]_0$ deben ser las mismas.

b) De nuevo, si en la ecuación 14.13 se emplea $[\text{insecticida}]_t = 3.0 \times 10^{-7}$ g/cm^3, resulta

$$\ln(3.0 \times 10^{-7}) = -(1.45\text{ año}^{-1})(t) + \ln(5.0 \times 10^{-7})$$

Se despeja t, entonces

$$t = -[\ln(3.0 \times 10^{-7}) - \ln(5.0 \times 10^{-7})]/1.45\text{ año}^{-1}$$
$$= -(-15.02 + 14.51)/1.45\text{ año}^{-1} = 0.35\text{ año}$$

Comprobación En el inciso ***a)*** la concentración que quedó después de 1.00 año (es decir, 1.2×10^{-7} g/cm^3) es menor que la concentración original (5.0×10^{-7} g/cm^3), como debería ser. En ***b)***, la concentración dada (3.0×10^{-7} g/cm^3) es mayor que la que quedó después de 1.00 año, lo que indica que el tiempo debe ser menor que un año. Entonces, $t = 0.35$ año es una respuesta razonable.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La descomposición de éter dimetílico, $(CH_3)_2O$, a 510 °C es un proceso de primer orden con una constante de velocidad de 6.8×10^{-4} s^{-1}:

$$(CH_3)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$$

Si la presión inicial del $(CH_3)_2O$ es de 135 torr, ¿cuál es la presión después de 1420 s?

Respuesta: 51 torr

La ecuación 14.13 servirá para verificar si una reacción es de primer orden y para determinar su constante de velocidad. Esta ecuación tiene la forma de la ecuación general de una línea recta, $y = mx + b$, en la que m es la pendiente y b es la intersección de la recta con el eje y (apéndice A.4):

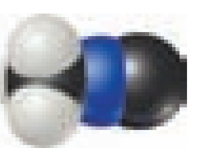
$$\begin{array}{ccccc} \ln[A]_t & = & -kt & + & \ln[A]_0 \\ \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow \\ y & = & mx & + & b \end{array}$$

Por lo tanto, para una reacción de primer orden, una gráfica de ln $[A]_t$ contra tiempo da una línea recta con una pendiente de $-k$ y una intersección con y de ln $[A]_0$. Una reacción que no es de primer orden no producirá una línea recta.

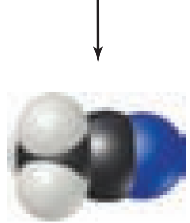
Como ejemplo, considere la conversión de metil isonitrilo (CH_3NC) en su isómero acetonitrilo (CH_3CN) (► **FIGURA 14.7**). Como los experimentos muestran que la reacción es de primer orden, se escribe la ecuación de velocidad:

$$\ln[CH_3NC]_t = -kt + \ln[CH_3NC]_0$$

La reacción se realiza a una temperatura en la cual el metil isonitrilo es un gas (199 °C). La ▼ **FIGURA 14.8***a*) muestra cómo varía la presión de este gas con el tiempo. Es posible utilizar la presión como una unidad de la concentración de un gas, debido a que, de acuerdo con la ley del gas ideal, la presión es directamente proporcional al número de moles por unidad de volumen. La figura 14.8*b*) muestra que una gráfica del logaritmo natural de la presión contra tiempo es una línea recta. La pendiente de esta recta es $-5.1 \times 10^{-5}\ s^{-1}$. (Debería comprobarlo usted mismo, pero recuerde que su resultado tal vez varíe un poco del nuestro debido a las imprecisiones asociadas con la lectura de la gráfica). Como la pendiente de la recta es igual a $-k$, la constante de velocidad para esta reacción es igual a $5.1 \times 10^{-5}\ s^{-1}$.



Metil isonitrilo



Acetonitrilo

▲ **FIGURA 14.7 Reacción de primer orden de la conversión del CH_3NC en CH_3CN.**

Reacciones de segundo orden

Una **reacción de segundo orden** es aquella cuya velocidad depende de la concentración del reactivo elevada a la segunda potencia, o de las concentraciones de dos reactivos diferentes, cada una elevada a la primera potencia. Para simplificar, aquí se consideran reacciones del tipo A $\longrightarrow$ productos o A + B $\longrightarrow$ productos, las cuales son de segundo orden con respecto a un solo reactivo, A:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$$

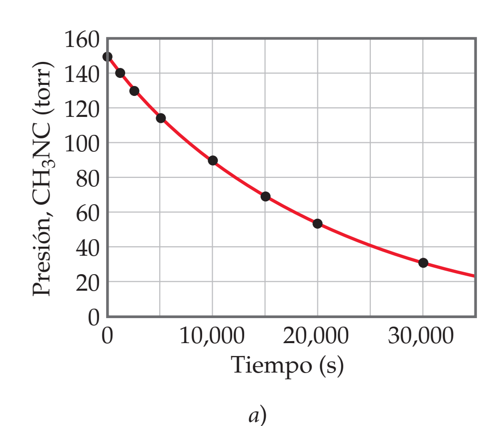
Por medio del cálculo, esta ley de velocidad diferencial se utiliza para derivar la siguiente ley de velocidad integrada:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \qquad [14.14]$$

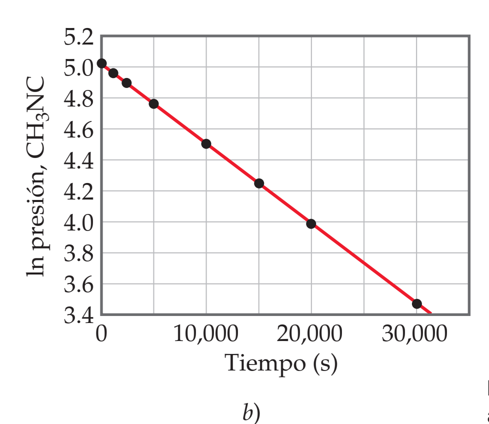
Esta ecuación, semejante a la ecuación 14.13, tiene cuatro variables, k, t, $[A]_0$ y $[A]_t$, y cualquiera de ellas puede calcularse conociendo las otras tres. La ecuación 14.14 también tiene la forma de una línea recta ($y = mx + b$). Si la reacción es de segundo orden, una gráfica de $1/[A]_t$ contra t producirá una línea recta con una pendiente igual a k y una intersección con el eje y igual a $1/[A]_0$. Una forma de distinguir las leyes de velocidad de primero y segundo órdenes es graficar tanto $\ln[A]_t$ como $1/[A]_t$ contra t. Si la gráfica de $\ln[A]_t$ es lineal, la reacción es de primer orden; si la gráfica de $1/[A]_t$ es lineal, la reacción es de segundo orden.

IMAGINE

¿Qué se concluye del hecho de que la gráfica de ln *P* contra *t* es lineal?



a)



b)

◄ **FIGURA 14.8 Datos cinéticos para la conversión de metil isonitrilo en acetonitrilo.**

EJERCICIO RESUELTO 14.8 **Determinación del orden de reacción a partir de la ley de velocidad integrada**

Los siguientes datos se obtuvieron de la descomposición en fase gaseosa del dióxido de nitrógeno a 300 °C, $NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$:

Tiempo (s)	$[NO_2]$ (*M*)
0.0	0.01000
50.0	0.00787
100.0	0.00649
200.0	0.00481
300.0	0.00380

¿La reacción es de primer o segundo orden en NO_2?

SOLUCIÓN

Análisis Se tienen las concentraciones de un reactivo a diferentes tiempos durante la reacción y se pide determinar si esta es de primer o de segundo orden.

Estrategia Se grafican $\ln[NO_2]$ y $1/[NO_2]$ contra tiempo. Una de las dos será lineal, lo que indicará si la reacción es de primer o segundo orden.

Solución Para graficar $\ln[NO_2]$ y $1/[NO_2]$ contra tiempo, primero se prepara la siguiente tabla a partir de los datos dados:

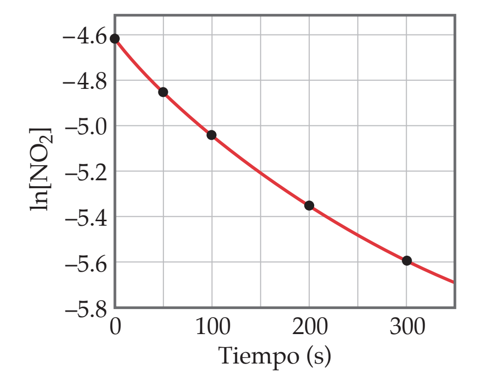
Tiempo (s)	$[NO_2]$ (*M*)	$\ln[NO_2]$	$1/[NO_2]$
0.0	0.01000	−4.605	100
50.0	0.00787	−4.845	127
100.0	0.00649	−5.037	154
200.0	0.00481	−5.337	208
300.0	0.00380	−5.573	263

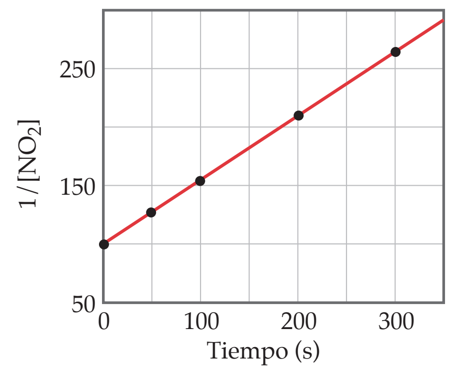
La ▼ **FIGURA 14.9** muestra que solo la gráfica de $1/[NO_2]$ contra tiempo es lineal. Así, la reacción obedece una ley de velocidad de segundo orden: Velocidad $= k[NO_2]^2$. A partir de la pendiente de la línea recta de esta gráfica se determina que $k = 0.543\ M^{-1}\ s^{-1}$ para la desaparición de NO_2.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La descomposición de NO_2 analizada en el ejercicio resuelto es de segundo orden en NO_2 con $k = 0.543\ M^{-1}\ s^{-1}$. Si la concentración inicial de NO_2 en un recipiente cerrado es de 0.0500, ¿cuál es la concentración que queda después de 0.500 h?

Respuesta: $[NO_2] = 1.00 \times 10^{-3}\ M$





▲ **FIGURA 14.9** **Datos cinéticos de la descomposición de NO_2.**

Reacciones de orden cero

Se ha visto que en una reacción de primer orden la concentración de un reactivo A disminuye de forma no lineal, como lo muestra la curva roja en la ▶ **FIGURA 14.10**. Cuando [A] disminuye, la *velocidad* a la cual desaparece declina en proporción. Una **reacción de orden cero** es aquella en la cual la velocidad de desaparición de A es *independiente* de [A]. La ley de velocidad para una reacción de orden cero es

$$\text{Velocidad} = \frac{-\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k$$

La ley de velocidad integrada para una reacción de orden cero es

$$[\text{A}]_t = -kt + [\text{A}]_0$$

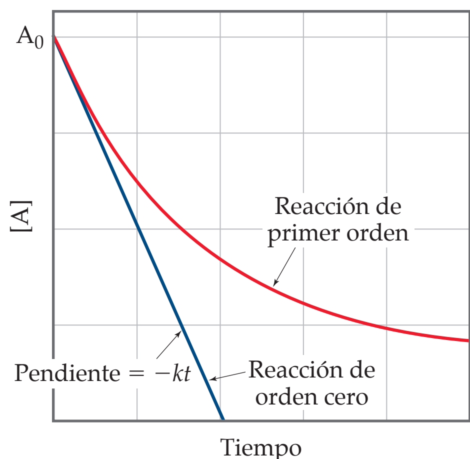
donde $[\text{A}]_t$ es la concentración de A al tiempo t y $[\text{A}]_0$ es la concentración inicial. Esta es la ecuación de una línea recta con ordenada en el origen $[\text{A}]_0$ y pendiente $-k$, como lo muestra la curva azul en la figura 14.10.

El tipo más común de reacción de orden cero ocurre cuando un gas experimenta descomposición sobre la superficie de un sólido. Si la superficie está completamente cubierta por moléculas en descomposición, la velocidad de reacción es constante porque el número de moléculas superficiales que reaccionan es constante, siempre que quede alguna sustancia en fase gaseosa.



IMAGINE

Durante la reacción, ¿en qué momentos se tienen problemas para distinguir una reacción de orden cero de una de primer orden?



▲ **FIGURA 14.10 Comparación de reacciones de primer orden y de orden cero para la desaparición del reactivo A contra tiempo.**

Vida media

La **vida media** de una reacción, $t_{1/2}$, es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo llegue a la mitad de su valor inicial, $[\text{A}]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[\text{A}]_0$. La vida media es una forma conveniente para describir qué tan rápido ocurre una reacción, especialmente si es un proceso de primer orden. Una reacción rápida tendrá una vida media corta.

La vida media de una reacción de primer orden se determina sustituyendo $[\text{A}]_t$ por $[\text{A}]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[\text{A}]_0$ y t por $t_{1/2}$ en la ecuación 14.12:

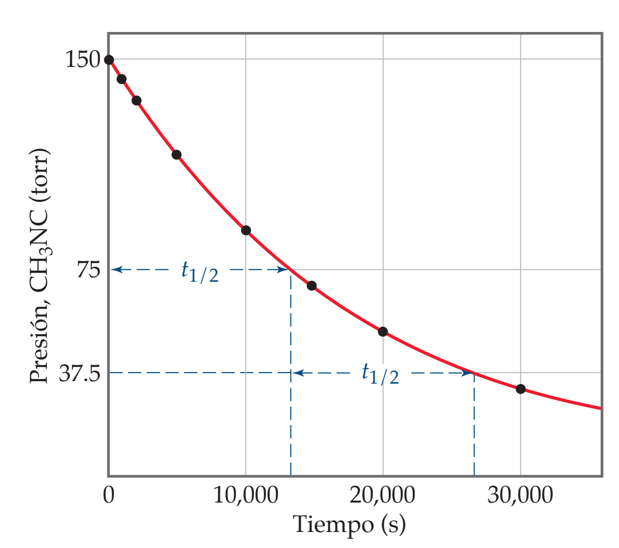
$$\ln \frac{\frac{1}{2}[\text{A}]_0}{[\text{A}]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln \tfrac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = -\frac{\ln \frac{1}{2}}{k} = \frac{0.693}{k} \qquad [14.15]$$

De la ecuación 14.15 se observa que $t_{1/2}$ para una ley de velocidad de primer orden no depende de la concentración inicial de cualquier reactivo. En consecuencia, la vida media permanece constante durante la reacción. Por ejemplo, si la concentración de un reactivo es 0.120 M en algún momento durante la reacción, será de $\frac{1}{2}(0.120\ M) = 0.060\ M$ luego de media vida. Después de que pasa media vida más, la concentración disminuirá a 0.030 M, y así sucesivamente. La ecuación 14.15 también indica que, para una reacción de primer orden, es posible calcular $t_{1/2}$ si se conoce k, o calcular k si $t_{1/2}$ es conocida.

El cambio en la concentración en función del tiempo para la reacción de primer orden del metil isonitrilo gaseoso a 199 °C está representado en la ▶ **FIGURA 14.11**. Como la concentración de este gas es directamente proporcional a su presión durante la reacción, aquí se decidió graficar la presión en lugar de la concentración. La primera vida media ocurre a los 13,600 s (3.78 h). Después de otros 13,600 s, la presión (y, por lo tanto, la concentración) del metil isonitrilo habrá disminuido a la mitad de la mitad, o a un cuarto del valor inicial. *En una reacción de primer orden, la concentración del reactivo disminuye en* un medio *en cada una de las series de intervalos de tiempo regularmente espaciados, y cada intervalo es igual a* $t_{1/2}$.



▲ **FIGURA 14.11 Datos cinéticos para la reacción del metil isonitrilo a acetonitrilo a 199 °C, donde se muestra la vida media de la reacción.**

PIÉNSELO UN POCO

Si una disolución que contiene 10.0 g de una sustancia reacciona mediante cinética de primer orden, ¿cuántos gramos quedan después de tres vidas medias?

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Bromuro de metilo en la atmósfera

Los compuestos conocidos como clorofluorocarbonos (CFC) son los agentes responsables de la destrucción de la capa de ozono que protege a la Tierra. Otra molécula sencilla que tiene el potencial de destruir la capa de ozono estratosférica es el bromuro de metilo (CH_3Br) (▼ **FIGURA 14.12**). Esta sustancia tiene muchos usos, incluyendo el tratamiento antifúngico de las semillas vegetales, por lo que en el pasado se produjo en grandes cantidades (aproximadamente 150 millones de libras por año en todo el mundo durante 1997). En la estratósfera, el enlace C—Br se rompe debido a la absorción de radiación de longitud de onda corta. Entonces los átomos de Br resultantes catalizan la descomposición del O_3.

El bromuro de metilo se elimina de la atmósfera inferior a través de una serie de mecanismos, incluyendo una reacción lenta con agua de mar:

$$CH_3Br(g) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3OH(ac) + HBr(ac) \qquad [14.16]$$

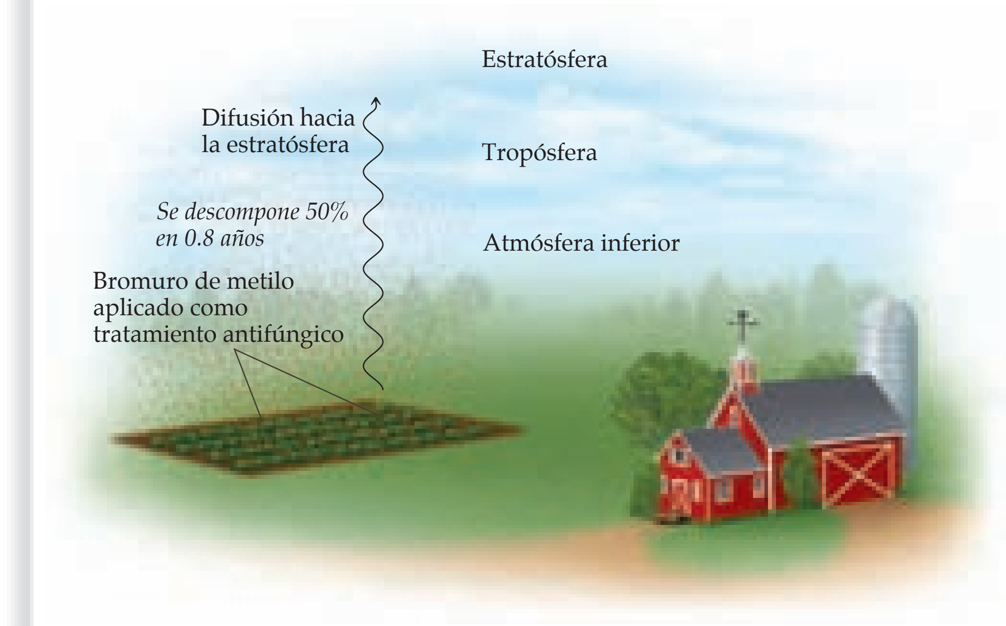
Para determinar la importancia potencial del CH_3Br en la destrucción de la capa de ozono, es importante saber qué tan rápido la reacción de la ecuación 14.16 y todas las demás reacciones juntas eliminan el CH_3Br de la atmósfera inferior antes de que pueda difundirse en la estratósfera.

Es difícil estimar el tiempo de vida promedio del CH_3Br en la atmósfera inferior terrestre porque las condiciones atmosféricas son demasiado complejas para simularlas en el laboratorio. En vez de ello, los científicos han recolectado cerca de 4000 muestras atmosféricas sobre el Océano Pacífico para detectar la presencia de trazas de diversas sustancias orgánicas, incluyendo el bromuro de metilo. A partir de estas mediciones, fue posible estimar el *tiempo de residencia atmosférica* del CH_3Br.

El tiempo de residencia atmosférica se relaciona con la vida media del CH_3Br en la atmósfera inferior, suponiendo que el CH_3Br se descompone mediante un proceso de primer orden. De los datos experimentales, se estima que la vida media del bromuro de metilo en la atmósfera inferior es de 0.8 ± 0.1 año. Es decir, una colección de moléculas de CH_3Br presente en cualquier momento dado se descompondrá, en promedio, 50% después de 0.8 años, 75% después de 1.6 años, y así sucesivamente. Una vida media de 0.8 años, aunque es relativamente corta, es muy larga para que el CH_3Br contribuya de forma significativa a la destrucción de la capa de ozono.

En 1997 se acordó en un foro mundial que para 2005 se eliminaría de manera paulatina el uso de bromuro de metilo en los países desarrollados. Sin embargo, en años recientes se han solicitado y otorgado permisos para utilizarlo en situaciones agrícolas críticas. No obstante, en 2009 la producción mundial disminuyó a 25 millones de libras, dos terceras partes de las cuales se utilizan en Estados Unidos.

EJERCICIO RELACIONADO: 14.124



◀ **FIGURA 14.12 Distribución y destino del bromuro de metilo en la atmósfera terrestre.**

EJERCICIO RESUELTO 14.9 Determinación de la vida media de una reacción de primer orden

La reacción de C_4H_9Cl con agua es de primer orden. ***a***) Utilice la figura 14.4 para estimar su vida media. ***b***) Aplique la vida media de *a*) para calcular la constante de velocidad.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide estimar la vida media de una reacción a partir de una gráfica de concentración contra el tiempo y después utilizar la vida media para calcular la constante de velocidad de la reacción.

Estrategia

a) Para estimar la vida media puede seleccionarse una concentración y luego determinar el tiempo requerido para que esta disminuya a la mitad de ese valor. ***b***) Con la ecuación 14.15 se calcula la constante de velocidad a partir de la vida media.

Solución

a) A partir de la gráfica se observa que el valor inicial de $[C_4H_9Cl]$ es 0.1000 *M*. La vida media para esta reacción de primer orden es el tiempo necesario para que $[C_4H_9Cl]$ disminuya a 0.050 *M*, el cual puede obtenerse de la gráfica. Este punto se encuentra aproximadamente en los 340 s.

b) Si se despeja *k* de la ecuación 14.15, resulta

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{340\ \text{s}} = 2.0 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

Comprobación Al final de la segunda vida media, la cual ocurre a los 680 s, la concentración debería haber disminuido de nuevo en un factor de 2, a 0.025 *M*. Una observación de la gráfica muestra que este es el caso.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) Utilizando la ecuación 14.15, calcule $t_{1/2}$ para la descomposición del insecticida descrito en el ejercicio resuelto 14.7. ***b***) ¿Cuánto tiempo se necesita para que la concentración del insecticida llegue a un cuarto del valor inicial?

Respuestas: ***a***) 0.478 años $= 1.51 \times 10^7$ s, ***b***) se necesitan dos vidas medias, 2(0.478 años) = 0.956 años

La vida media para las reacciones de segundo orden y para otras depende de las concentraciones de los reactivos y, por lo tanto, cambia conforme progresa la reacción. Se obtuvo la ecuación 14.15 para la vida media de una reacción de primer orden al sustituir $[A]_t$ por $[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$ y *t* por $t_{1/2}$ en la ecuación 14.12. La vida media de una reacción de segundo orden se determina haciendo las mismas sustituciones en la ecuación 14.14:

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \qquad [14.17]$$

En este caso la vida media depende de la concentración inicial del reactivo; cuanto más baja sea la concentración inicial, mayor resulta la vida media.



PIÉNSELO UN POCO

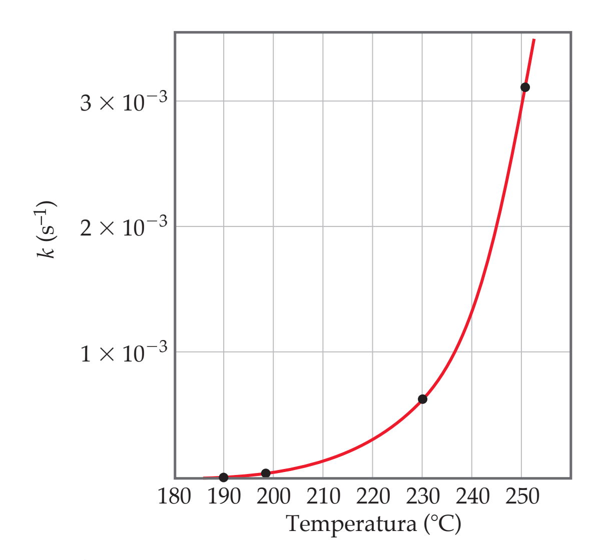
¿Cómo cambia la vida media de una reacción de segundo orden conforme avanza la reacción?

14.5 TEMPERATURA Y VELOCIDAD

Las velocidades de la mayoría de las reacciones químicas aumentan conforme se incrementa la temperatura. Por ejemplo, la masa con levadura sube más rápido a temperatura ambiente que cuando se refrigera, y las plantas crecen más rápido en un clima cálido que en uno frío. El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción se aprecia observando una reacción de quimiluminiscencia (esto es, una que produce luz). El resplandor característico de las luciérnagas es un ejemplo conocido de quimiluminiscencia. Otro es la luz producida por las barras luminosas Cyalume®, las cuales contienen sustancias químicas que cuando se mezclan producen quimiluminiscencia. Como se aprecia en la ▶ **FIGURA 14.13**, estas barras luminosas producen una luz más brillante cuando se encuentran a una temperatura más elevada. La cantidad de luz producida es mayor debido a que la velocidad de la reacción es mayor a una temperatura más alta. Aunque el resplandor de la barra luminosa es más brillante al principio, su luminiscencia también se extingue más rápido a una temperatura elevada.



▶ **FIGURA 14.13 La temperatura afecta la velocidad de reacción de quimiluminiscencia de las barras luminosas.**



▲ **FIGURA 14.14 Dependencia de la constante de velocidad de la temperatura para la conversión de metil isonitrilo a acetonitrilo.** Los cuatro puntos indicados se utilizan en el ejercicio resuelto 14.11.

¿Cómo se refleja este efecto de la temperatura, observado de manera experimental, en la expresión de la ley de velocidad? La mayor velocidad a temperaturas elevadas se debe a que la constante de velocidad aumenta cuando se incrementa la temperatura. Por ejemplo, reconsidere la reacción de primer orden $CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$. La ◀ **FIGURA 14.14** muestra la constante de velocidad para esta reacción como una función de la temperatura. La constante de velocidad y, por lo tanto, la velocidad de reacción aumentan más rápido con la temperatura; aproximadamente se duplican por cada aumento de 10 °C.

Modelo de colisiones

Las velocidades de reacción son ven influidas por las concentraciones de los reactivos y por la temperatura. El **modelo de colisiones**, basado en la teoría cinética molecular (Sección 10.7), explica estos dos efectos en el nivel molecular. La idea central del modelo de colisiones es que las moléculas deben chocar para que reaccionen. Cuanto mayor sea el número de colisiones por segundo, mayor será la velocidad de reacción. Por lo tanto, conforme aumenta la concentración de las moléculas del reactivo, se incrementa el número de colisiones, lo que da lugar a un incremento en la velocidad de reacción. De acuerdo con la teoría cinética molecular de los gases, al incrementarse la temperatura se elevan las velocidades moleculares. Cuanto más rápido se mueven las moléculas, colisionan con más fuerza (con más energía) y con más frecuencia, lo que provoca un aumento en las velocidades de reacción.

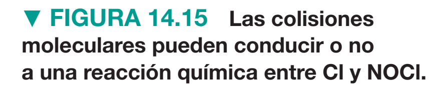
Para que una reacción se lleve a cabo, se necesita más que una simple colisión. En la mayoría de las reacciones, solo una fracción mínima de colisiones origina una reacción. Por ejemplo, en una mezcla de H_2 con I_2 a temperaturas y presiones ordinarias, cada molécula experimenta aproximadamente 10^{10} colisiones por segundo. Si cada colisión entre H_2 e I_2 diera como resultado la formación de HI, la reacción terminaría en menos de un segundo. En cambio, a temperatura ambiente, la reacción avanza muy lentamente porque solo una de cada 10^{13} colisiones produce una reacción. ¿Qué evita que la reacción ocurra más rápido?

El factor orientación

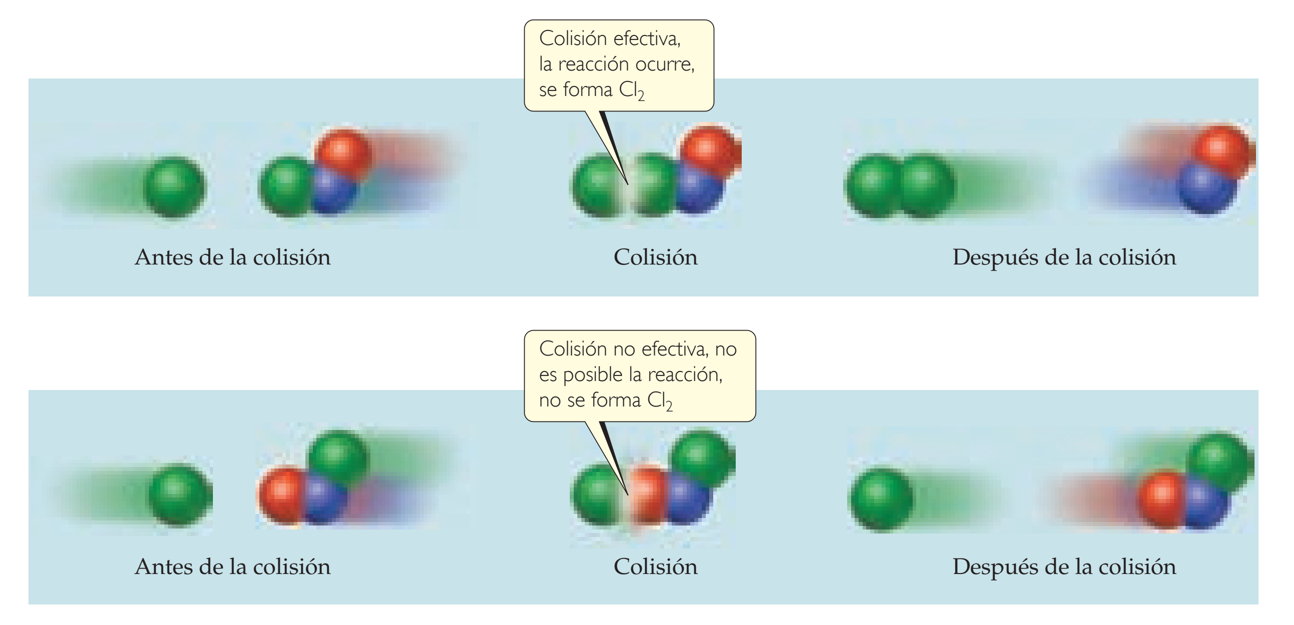
En la mayoría de las reacciones, las moléculas deben orientarse de cierta forma durante las colisiones para que ocurra una reacción. Las orientaciones relativas de las moléculas durante sus colisiones determinan si los átomos están posicionados correctamente para formar nuevos enlaces. Por ejemplo, considere la reacción

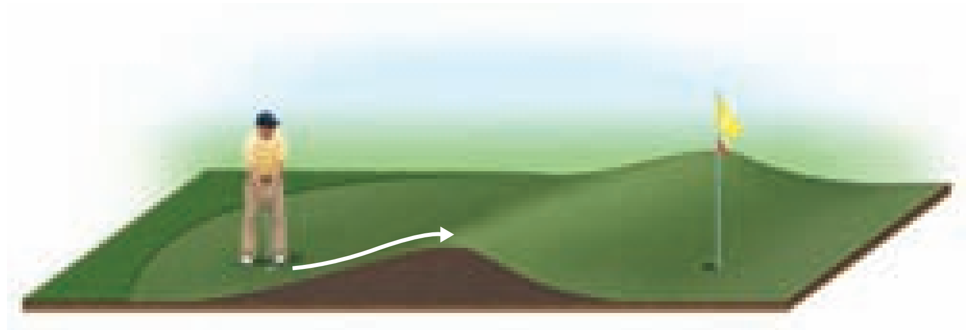
$$Cl + NOCl \longrightarrow NO + Cl_2$$

que ocurre si las colisiones llevan a los átomos de Cl a unirse para formar Cl_2, como se muestra en la parte superior de la ▼ **FIGURA 14.15**. En cambio, la colisión indicada en la parte inferior de esta figura no es efectiva y no da productos.



▼ **FIGURA 14.15 Las colisiones moleculares pueden conducir o no a una reacción química entre Cl y NOCl.**





◀ **FIGURA 14.16** **Se requiere energía para superar una barrera entre los estados inicial y final.**

Energía de activación

Además de la orientación molecular durante las colisiones, hay otro factor que es incluso más importante para determinar si una colisión en particular deriva en una reacción. En 1888, el químico sueco Svante Arrhenius sugirió que las moléculas deben tener una cierta cantidad mínima de energía para reaccionar. De acuerdo con el modelo de colisiones, esta energía proviene de las energías cinéticas de las moléculas que colisionan. Cuando chocan, la energía cinética de las moléculas se utiliza para estirar, doblar y finalmente romper los enlaces, originando las reacciones químicas. Es decir, la energía cinética se emplea para cambiar la energía potencial de la molécula. Si las moléculas se mueven muy lentamente (en otras palabras, con muy poca energía cinética), simplemente rebotan entre sí sin cambiar. La energía mínima requerida para iniciar una reacción química se conoce como **energía de activación**, E_a, y su valor varía de una reacción a otra.

La situación durante las reacciones es análoga a la que se muestra en la ▲ **FIGURA 14.16**. El jugador de golf debe desplazar su pelota por arriba del montículo en la dirección del hoyo. El montículo es una *barrera* entre la pelota y el hoyo. Para alcanzar el hoyo, el jugador debe impartir suficiente energía cinética para mover la pelota hasta la cima de la barrera. Si no le da la energía suficiente, la pelota llegará a la cima del montículo y se regresará. Del mismo modo, las moléculas requieren una cierta cantidad mínima de energía para romper los enlaces existentes durante una reacción química. Puede pensarse que esta energía mínima es una *barrera de energía*. Por ejemplo, en la reacción del metil isonitrilo a acetonitrilo, podría imaginarse que la reacción pasa por un estado intermedio en el que la parte N≡C de la molécula de metil isonitrilo está de costado:

$$H_3C—N{\equiv}C: \longrightarrow \left[H_3C\cdots\overset{\ddot{C}}{\underset{\ddot{N}}{|||}}\right] \longrightarrow H_3C—C{\equiv}N:$$

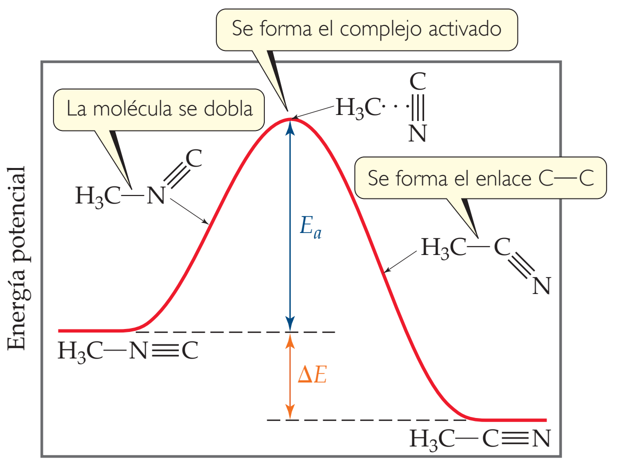
La ▶ **FIGURA 14.17** indica que es necesario añadir energía para estirar el enlace entre el grupo H_3C y el grupo N≡C para permitir que gire el grupo N≡C. Una vez que el grupo N≡C giró lo suficiente, comienza a formarse el enlace C—C y la energía de la molécula desciende. Así, la barrera para la formación del acetonitrilo representa la energía necesaria para forzar a la molécula a través del estado intermedio relativamente inestable, análogo a forzar la pelota en la figura 14.16 para que llegue al montículo. La diferencia de energía de la molécula inicial y la energía más elevada a lo largo de la trayectoria de la reacción es la energía de activación, E_a. La molécula con el arreglo específico de átomos que se muestra en la parte superior de la barrera se conoce como **complejo activado**, o **estado de transición**.

La conversión de $H_3C—N{\equiv}C$ a $H_3C—C{\equiv}N$ es exotérmica. Por lo tanto, la figura 14.17 muestra al producto como si tuviera una energía menor que el reactivo. Sin embargo, el cambio de energía para la reacción, ΔE, no tiene efecto sobre la velocidad de la reacción. *La velocidad depende de la magnitud de E_a; por lo general, cuanto más pequeña sea la E_a, más rápida será la reacción.*

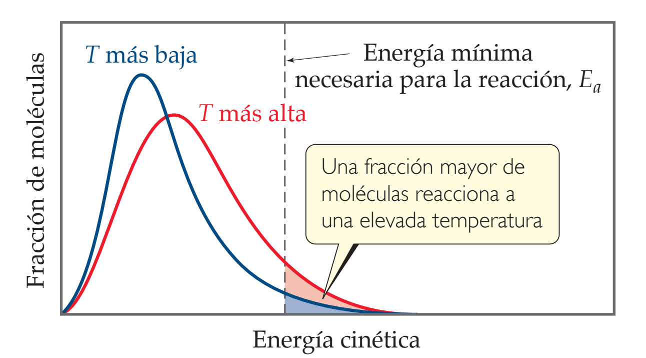
Observe que la reacción inversa es endotérmica. La energía de activación de la reacción inversa es igual a la energía que debe superarse si la aproximación a la barrera es por la derecha: $\Delta E + E_a$.

IMAGINE

¿Cuánta energía se necesita para superar la barrera de energía comparada con el cambio de energía total necesario para esta reacción?



▲ **FIGURA 14.17** **Perfil de energía para la conversión del metil isonitrilo (H_3CNC) a su isómero acetonitrilo (H_3CCN).**



▶ **FIGURA 14.18 Efecto de la temperatura sobre la distribución de las energías cinéticas de moléculas en una muestra.**

Cualquier molécula particular de metil isonitrilo adquiere suficiente energía para superar la barrera de energía mediante colisiones con otras moléculas. Recuerde que la teoría cinética molecular de los gases indica que en cualquier instante dado, las moléculas del gas se distribuyen en un amplio intervalo de energía.  (Sección 10.7) La ▲ **FIGURA 14.18** muestra la distribución de energías cinéticas para dos temperaturas, comparándolas con la energía mínima necesaria para la reacción, E_a. A temperatura más elevada, una fracción mayor de moléculas tiene una energía cinética mayor que E_a, lo que origina una mayor velocidad de reacción.

PIÉNSELO UN POCO

Suponga que se tienen dos reacciones, A $\longrightarrow$ B y B $\longrightarrow$ C. Se puede aislar B y es estable. ¿B es el estado intermedio de transición para la reacción A $\longrightarrow$ C?

La fracción de moléculas que tiene una energía igual o mayor que E_a está dada por la expresión

$$f = e^{-E_a/RT} \qquad [14.18]$$

En esta ecuación R es la constante de los gases (8.314 J/mol-K) y T es la temperatura absoluta. Para tener una idea de la magnitud de f, suponga que E_a es 100 kJ/mol, un valor típico para muchas reacciones, y que T es 300 K. El valor calculado de f es 3.9×10^{-18}, ¡un número extremadamente pequeño! A 310 K la fracción es $f = 1.4 \times 10^{-17}$. Así, un aumento de 10 grados en la temperatura produce un incremento de 3.6 veces en la fracción de moléculas que tienen al menos 100 kJ/mol de energía.

PIÉNSELO UN POCO

En una reacción química, ¿por qué no toda colisión entre las moléculas de reactivos deriva en la formación de una molécula producto?

La ecuación de Arrhenius

Arrhenius observó que, en la mayoría de las reacciones, el incremento de la velocidad con respecto al aumento de la temperatura no es lineal (figura 14.14). Descubrió que la mayoría de los datos de velocidades de reacción cumplían una ecuación basada en *a*) la fracción de las moléculas que tienen una energía igual a la de activación, E_a, o mayor, *b*) el número de colisiones por segundo y *c*) la fracción de colisiones que tienen la orientación adecuada. Estos tres factores están incorporados en la **ecuación de Arrhenius**:

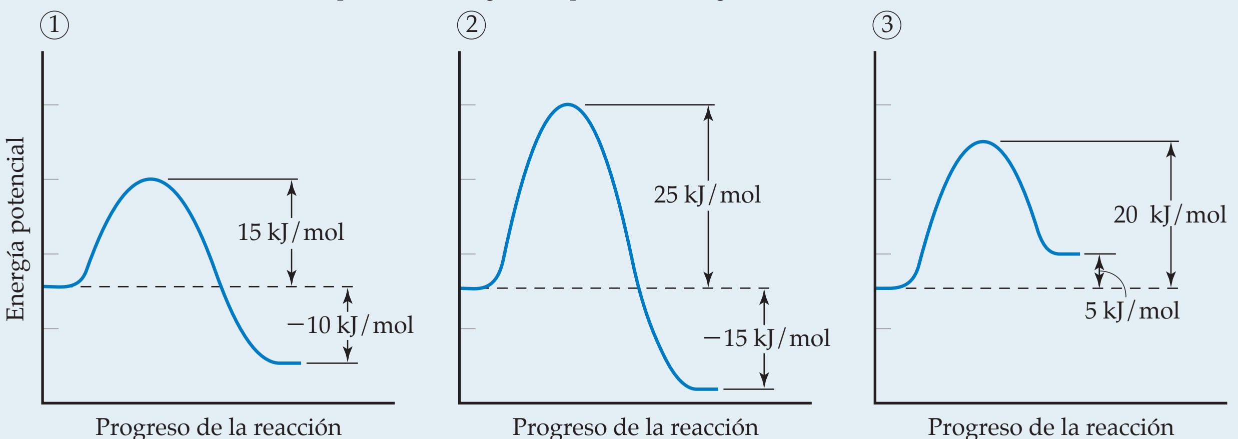
$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad [14.19]$$

En esta ecuación, k es la constante de velocidad, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases (8.314 J/mol-K), y T es la temperatura absoluta. El **factor de frecuencia**, A, es constante, o casi constante, cuando la temperatura varía. Este factor está relacionado con la frecuencia de las colisiones y la probabilidad de que las colisiones estén orientadas de manera favorable para la reacción.* Conforme aumenta la magnitud de E_a, k disminuye porque la fracción de las moléculas que tienen la energía necesaria es más pequeña. Así, *la velocidad de reacción disminuye conforme la* E_a *aumenta.*

*Debido a que la frecuencia de las colisiones aumenta con la temperatura, A también tiene alguna dependencia con la temperatura, aunque es pequeña comparada con el término exponencial. Por lo tanto, se considera que A es aproximadamente constante.

EJERCICIO RESUELTO 14.10 **Relación de los perfiles de energía con las energías de activación y las velocidades de reacción**

Considere una serie de reacciones que tienen los siguientes perfiles de energía:



Clasifique las reacciones de la más lenta a la más rápida suponiendo que tienen casi el mismo factor de frecuencia *A*.

SOLUCIÓN

A menor energía de activación, más rápida es la reacción. El valor de ΔE no influye en la velocidad. Por lo tanto, el orden de la más lenta a la más rápida es $2 < 3 < 1$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Clasifique estas reacciones inversas de la más lenta a la más rápida.

Respuesta: $2 < 1 < 3$ porque, al aproximarse a la barrera por la derecha, los valores de E_a son 40 kJ/mol para la reacción inversa 2, 25 kJ/mol para la reacción inversa 1, y 15 kJ/mol para la reacción inversa 3.

Determinación de la energía de activación

Mediante la ecuación de Arrhenius es posible calcular la energía de activación de una reacción. Tomando el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación 14.19, se obtiene

$$\begin{array}{ccccc} \ln k & = & -\dfrac{E_a}{RT} & + & \ln A \\ \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow \\ y & = & mx & + & b \end{array} \qquad [14.20]$$

la cual tiene la forma de la ecuación de una línea recta. Una gráfica de ln k contra $1/T$ es una recta con pendiente igual a $-E_a/R$ y una intersección con el eje y igual a ln A. Así, es posible determinar la energía de activación midiendo k en una serie de temperaturas, graficando ln k contra $1/T$ y después calculando E_a a partir de la pendiente de la recta resultante.

También se puede utilizar la ecuación 14.20 para evaluar E_a de forma no gráfica si se conoce la constante de velocidad de una reacción a dos o más temperaturas. Por ejemplo, suponga que a dos temperaturas distintas T_1 y T_2, una reacción tiene constantes de velocidad k_1 y k_2. Para cada condición se tiene

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad \text{y} \quad \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

Al restar ln k_2 de ln k_1 se obtiene

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \left(-\frac{E_a}{RT_1} + \ln A\right) - \left(-\frac{E_a}{RT_2} + \ln A\right)$$

Simplificando y reacomodando esta ecuación se deduce que

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad [14.21]$$

La ecuación 14.21 ofrece una forma conveniente de calcular la constante de velocidad k_1 a cierta temperatura T_1, cuando se conoce la energía de activación y la constante de velocidad k_2 a alguna otra temperatura T_2.

EJERCICIO RESUELTO 14.11 Determinación de la energía de activación

La siguiente tabla muestra las constantes de velocidad para la reacción del metil isonitrilo a diferentes temperaturas (estos son los datos de la figura 14.14):

Temperatura (°C)	k (s^{-1})
189.7	2.52×10^{-5}
198.9	5.25×10^{-5}
230.3	6.30×10^{-4}
251.2	3.16×10^{-3}

a) A partir de estos datos, calcule la energía de activación para la reacción. ***b***) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a 430.0 K?

SOLUCIÓN

Análisis Nos dan las constantes de velocidad, k, medidas a diferentes temperaturas y nos piden determinar la energía de activación, E_a, y la constante de velocidad, k, a una temperatura específica.

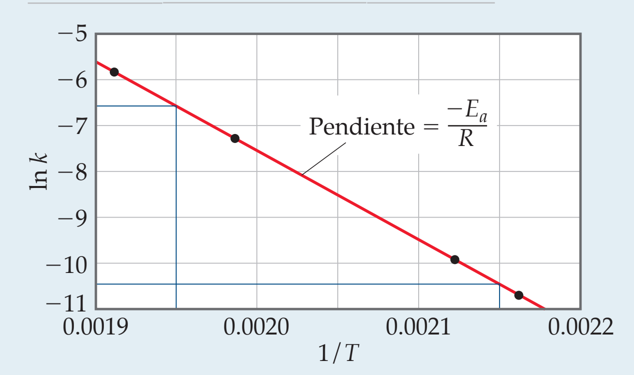
Estrategia Puede obtenerse E_a de la pendiente de una gráfica de ln k contra $1/T$. Una vez conocida E_a, se emplea la ecuación 14.21 junto con los datos de velocidad para calcular la constante de velocidad a 430.0 K.

Solución

a) Primero se deben convertir las temperaturas de grados Celsius a kelvins. Después se toma la inversa de cada temperatura, $1/T$, y el logaritmo natural de cada constante de velocidad, ln k. Así se obtiene la tabla que se muestra a la derecha:

T (K)	$1/T$ (K^{-1})	ln k
462.9	2.160×10^{-3}	−10.589
472.1	2.118×10^{-3}	−9.855
503.5	1.986×10^{-3}	−7.370
524.4	1.907×10^{-3}	−5.757

Una gráfica de ln k contra $1/T$ es una línea recta (▶FIGURA 14.19).



▲ **FIGURA 14.19 Determinación gráfica de la energía de activación E_a.**

La pendiente de la recta se obtiene eligiendo cualesquiera dos puntos muy separados y utilizando las coordenadas de cada uno:

$$\text{Pendiente} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-6.6 - (-10.4)}{0.00195 - 0.00215} = -1.9 \times 10^4$$

Debido a que los logaritmos no tienen unidades, el numerador en esta ecuación es adimensional. El denominador tiene unidades de 1/T, es decir, K^{-1}. Así, las unidades generales de la pendiente son K. La pendiente es igual a $-E_a/R$. Se utiliza el valor de la constante de los gases R en unidades de J/mol-K (tabla 10.2). Entonces se obtiene

$$\text{Pendiente} = -\frac{E_a}{R}$$

$$E_a = -(\text{pendiente})(R) = -(-1.9 \times 10^4\ \text{K})\left(8.314\ \frac{\text{J}}{\text{mol-K}}\right)\left(\frac{1\ \text{kJ}}{1000\ \text{J}}\right)$$

$$= 1.6 \times 10^2\ \text{kJ/mol} = 160\ \text{kJ/mol}$$

La energía de activación se reporta solo con dos cifras significativas porque hay limitaciones por la precisión al leer la gráfica de la figura 14.19.

b) Para determinar la constante de velocidad, k_1, a T_1 = 430.0 K, se emplea la ecuación 14.21 con E_a = 160 kJ/mol y una de las constantes de velocidad y las temperaturas de los datos proporcionados, como $k_2 = 2.52 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ y T_2 = 462.9 K:

$$\ln\left(\frac{k_1}{2.52 \times 10^{-5}\ s^{-1}}\right) = \left(\frac{160\ kJ/mol}{8.314\ J/mol\text{-}K}\right)\left(\frac{1}{462.9\ K} - \frac{1}{430.0\ K}\right)\left(\frac{1000\ J}{1\ kJ}\right) = -3.18$$

Así,

$$\frac{k_1}{2.52 \times 10^{-5}\ s^{-1}} = e^{-3.18} = 4.15 \times 10^{-2}$$

$$k_1 = (4.15 \times 10^{-2})(2.52 \times 10^{-5}\ s^{-1}) = 1.0 \times 10^{-6}\ s^{-1}$$

Observe que las unidades de k_1 son las mismas que las de k_2.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando los datos del ejercicio resuelto 14.11, calcule la constante de velocidad para la reacción del metil isonitrilo a 280 °C.

Respuesta: $2.2 \times 10^{-2}\ s^{-1}$

14.6 MECANISMOS DE REACCIÓN

Una ecuación balanceada para una reacción química indica las sustancias presentes al inicio de la reacción y aquellas presentes al final de la misma. Sin embargo, no brinda información sobre el detallado proceso que ocurre a nivel molecular conforme los reactivos se transforman en productos. Al proceso mediante el cual una reacción ocurre se le conoce como **mecanismo de reacción**. En el nivel más complejo, un mecanismo de reacción describe con gran detalle el orden en que se rompen y se forman los enlaces, así como los cambios en las posiciones relativas de los átomos en el transcurso de la reacción.

Reacciones elementales

Se ha visto que las reacciones ocurren debido a las colisiones entre las moléculas que participan. Por ejemplo, las colisiones entre las moléculas de metil isonitrilo (CH_3NC) dan la energía necesaria para permitir que el CH_3NC se reacomode para formar el acetonitrilo:

$$H_3C—N{\equiv}C: \longrightarrow \left[H_3C\cdots\overset{\ddot{C}}{\underset{\ddot{N}}{|||}}\right] \longrightarrow H_3C—C{\equiv}N:$$

De forma similar, la reacción de NO y O_3 para formar NO_2 y O_2 parece ocurrir como resultado de una sola colisión que implica moléculas de NO y O_3 orientadas adecuadamente y con suficiente energía:

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g) \qquad [14.22]$$

Ambas reacciones ocurren en un solo evento o etapa y se conocen como **reacciones elementales**.

El número de moléculas que participan como reactivos en una reacción elemental define la **molecularidad** de la misma. Si solo hay una molécula implicada, la reacción es **unimolecular**. La reacción del metil isonitrilo es un proceso unimolecular. Las reacciones elementales que implican la colisión de moléculas de dos reactivos son **bimoleculares**. La reacción entre el NO y el O_3 es bimolecular. Las reacciones elementales que comprenden la colisión simultánea de tres moléculas son **termoleculares**. Estas son menos probables que los procesos unimoleculares o bimoleculares y rara vez se presentan. La probabilidad de que cuatro o más moléculas colisionen de manera simultánea con cualquier regularidad es aún más remota; como consecuencia, estas colisiones nunca se proponen como parte de un mecanismo de reacción.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la molecularidad de esta reacción elemental?

$$NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl(g) + Cl(g)$$

Mecanismos multietapas

El cambio neto representado por una ecuación química balanceada con frecuencia ocurre a través de un *mecanismo multietapas*, el cual consiste en una secuencia de reacciones elementales. Por ejemplo, debajo de 225 °C, la reacción

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g) \quad [14.23]$$

parece ocurrir en dos reacciones elementales (o dos *etapas elementales*), cada una de las cuales es bimolecular. Primero, colisionan dos moléculas de NO_2 y se transfiere un átomo de oxígeno de una a la otra. Después, el NO_3 resultante colisiona con una molécula de CO y le transfiere un átomo de oxígeno:

$$NO_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO_3(g) + NO(g)$$
$$NO_3(g) + CO(g) \longrightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$$

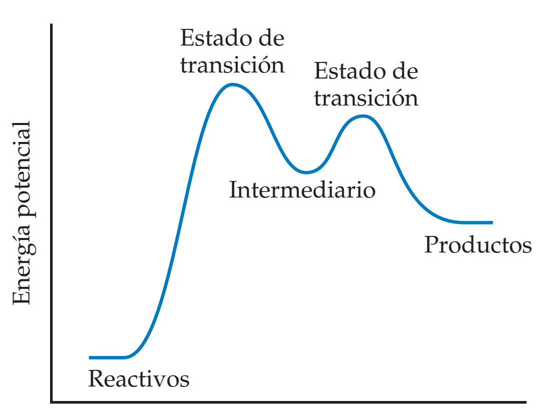
Así, se dice que la reacción ocurre en un mecanismo de dos etapas.

Siempre se deben sumar las ecuaciones químicas de las reacciones elementales en un mecanismo multietapas para obtener la ecuación química del proceso total. En este ejemplo, la suma de las dos reacciones elementales es

$$2\,NO_2(g) + NO_3(g) + CO(g) \longrightarrow NO_2(g) + NO_3(g) + NO(g) + CO_2(g)$$

Al simplificar esta ecuación eliminando las sustancias que aparecen en ambos lados de la flecha resulta la ecuación 14.23, que es la ecuación neta del proceso.

Como NO_3 no es un reactivo ni un producto de la reacción, se forma en una reacción elemental y se consume en la siguiente, y se le llama **intermediario**. Los mecanismos multietapas implican uno o más intermediarios, los cuales no son lo mismo que los estados de transición, como se ilustra en la ▼ **FIGURA 14.20**. Estos pueden ser estables y, por lo tanto, algunas veces es posible identificarlos e incluso aislarlos. Por otra parte, los estados de transición siempre son inherentemente inestables y, como tales, nunca pueden aislarse. Sin duda, en algunas ocasiones el empleo de avanzadas técnicas "ultrarrápidas" permite caracterizarlos.



► **FIGURA 14.20** **Perfil de energía de una reacción, mostrando los estados de transición y un intermediario.**

EJERCICIO RESUELTO 14.12 Determinación de la molecularidad e identificación de intermediarios

Se ha propuesto que la conversión de ozono en O_2 ocurre mediante un mecanismo de dos etapas:

$$O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g)$$
$$O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2\,O_2(g)$$

a) Describa la molecularidad de cada reacción elemental en este mecanismo.
b) Escriba la ecuación de la reacción general. ***c***) Identifique el(los) intermediario(s).

SOLUCIÓN

Análisis Nos dan un mecanismo de dos etapas y preguntan ***a***) las molecularidades de cada una de las dos reacciones elementales, ***b***) la ecuación del proceso general y ***c***) los intermediarios.

Estrategia La molecularidad de cada reacción elemental depende del número de moléculas incluidas en la ecuación de dicha reacción. La ecuación general es la suma de las ecuaciones de las reacciones elementales. Los intermediarios son sustancias que se forman en una etapa del mecanismo y se utilizan en otra y, por lo tanto, no son parte de la ecuación de la reacción general.

Solución

a) La primera reacción elemental implica un solo reactivo y, en consecuencia, es unimolecular. La segunda reacción, la cual comprende dos moléculas reactivas, es bimolecular.

b) Al sumar las dos reacciones elementales se obtiene

$$2\,O_3(g) + O(g) \longrightarrow 3\,O_2(g) + O(g)$$

Como $O(g)$ aparece en cantidades iguales en ambos lados de la ecuación, puede eliminarse para obtener la ecuación neta del proceso químico:

$$2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g)$$

c) El intermediario es el $O(g)$. No es un reactivo original ni un producto final, pero se forma en la primera etapa del mecanismo y se consume en la segunda.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para la reacción

$$Mo(CO)_6 + P(CH_3)_3 \longrightarrow Mo(CO)_5P(CH_3)_3 + CO$$

el mecanismo propuesto es

$$Mo(CO)_6 \longrightarrow Mo(CO)_5 + CO$$
$$Mo(CO)_5 + P(CH_3)_3 \longrightarrow Mo(CO)_5P(CH_3)_3$$

a) ¿El mecanismo propuesto es congruente con la ecuación de la reacción general? ***b***) ¿Cuál es la molecularidad de cada etapa del mecanismo? ***c***) Identifique el(los) intermediario(s).

Respuestas: ***a***) Sí, al sumar las dos ecuaciones se obtiene la ecuación de la reacción. ***b***) La primera reacción elemental es unimolecular y la segunda es bimolecular. ***c***) $Mo(CO)_5$

Leyes de velocidad para reacciones elementales

En la sección 14.3 se enfatizó que las leyes de velocidad se deben determinar de manera experimental; no es posible predecirlas a partir de los coeficientes de las ecuaciones químicas balanceadas. Ahora se está en una posición que permite comprender por qué es así. Toda reacción se forma a partir de una o varias etapas elementales, y las leyes de velocidad y las velocidades relativas de estas etapas dictan la ley de velocidad general para la reacción. De hecho, la ley de velocidad para una reacción puede determinarse a partir de su mecanismo, como se verá a continuación, y compararse con la ley de velocidad experimental. Así, nuestro siguiente reto en cinética es deducir mecanismos de reacción que originen leyes de velocidad consistentes con las observadas experimentalmente. Se comenzará por analizar las leyes de velocidad de reacciones elementales.

Las reacciones elementales son significativas en una manera muy importante: *Si una reacción es elemental, entonces su ley de velocidad está basada directamente en su molecularidad*. Por ejemplo, considere un proceso unimolecular:

$$A \longrightarrow \text{productos}$$

Conforme aumenta el número de moléculas de A, crece proporcionalmente el número que reacciona en un intervalo de tiempo dado. Entonces, la velocidad de un proceso unimolecular es de primer orden:

$$\text{Velocidad} = k[A]$$

Para las etapas elementales bimoleculares, la ley de velocidad es de segundo orden, como en la reacción:

$$A + B \longrightarrow \text{productos} \qquad \text{Velocidad} = k[A][B]$$

La ley de velocidad de segundo orden se deduce directamente de la teoría de las colisiones. Si se duplica la concentración de A, el número de colisiones entre las moléculas de A y B se duplica; asimismo, si se duplica [B], el número de colisiones entre A y B se duplica. Por lo tanto, la ley de velocidad es de primer orden en [A] y [B], y de segundo orden general.

La ▶ **TABLA 14.3**. muestra las leyes de velocidad para todas las reacciones elementales posibles. Observe cómo la ley de velocidad para cada tipo de reacción elemental surge directamente de la molecularidad de la reacción. Sin embargo, es importante recordar que no es posible observar solo una ecuación química balanceada y decir si la reacción implica una o más etapas elementales.

TABLA 14.3 • Reacciones elementales y sus leyes de velocidad

Molecularidad	Reacción elemental	Ley de velocidad
*Uni*molecular	$A \longrightarrow$ productos	Velocidad $= k[A]$
*Bi*molecular	$A + A \longrightarrow$ productos	Velocidad $= k[A]^2$
*Bi*molecular	$A + B \longrightarrow$ productos	Velocidad $= k[A][B]$
*Ter*molecular	$A + A + A \longrightarrow$ productos	Velocidad $= k[A]^3$
*Ter*molecular	$A + A + B \longrightarrow$ productos	Velocidad $= k[A]^2[B]$
*Ter*molecular	$A + B + C \longrightarrow$ productos	Velocidad $= k[A][B][C]$

EJERCICIO RESUELTO 14.13 Predicción de la ley de velocidad para una reacción elemental

Si la siguiente reacción ocurre en una sola etapa elemental, prediga su ley de velocidad:

$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,HBr(g)$$

SOLUCIÓN

Análisis Se da la ecuación y se pide su ley de velocidad, suponiendo que se trata de un proceso elemental.

Estrategia Suponiendo que la reacción ocurre como una sola etapa elemental, entonces se puede escribir la ley de velocidad utilizando los coeficientes de los reactivos en la ecuación como los órdenes de reacción.

Solución La reacción es bimolecular: implica una molécula de H_2 y una de Br_2. Así, la ley de velocidad es de primer orden con respecto a cada reactivo, y de segundo orden general:

$$\text{Velocidad} = k[H_2][Br_2]$$

Comentario Estudios experimentales de esta reacción muestran que la reacción en realidad tiene una ley de velocidad muy distinta:

$$\text{Velocidad} = k[H_2][Br_2]^{1/2}$$

Debido a que la ley de velocidad experimental difiere de la obtenida suponiendo una sola reacción elemental, se concluye que el mecanismo no sucede en una sola etapa elemental. Por lo tanto, debe abarcar dos o más etapas elementales.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere la siguiente reacción: $2\,NO(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,NOBr(g)$. ***a)*** Escriba la ley de velocidad de la reacción, suponiendo que implica una sola reacción elemental. ***b)*** ¿Es probable un mecanismo de una sola etapa para esta reacción?

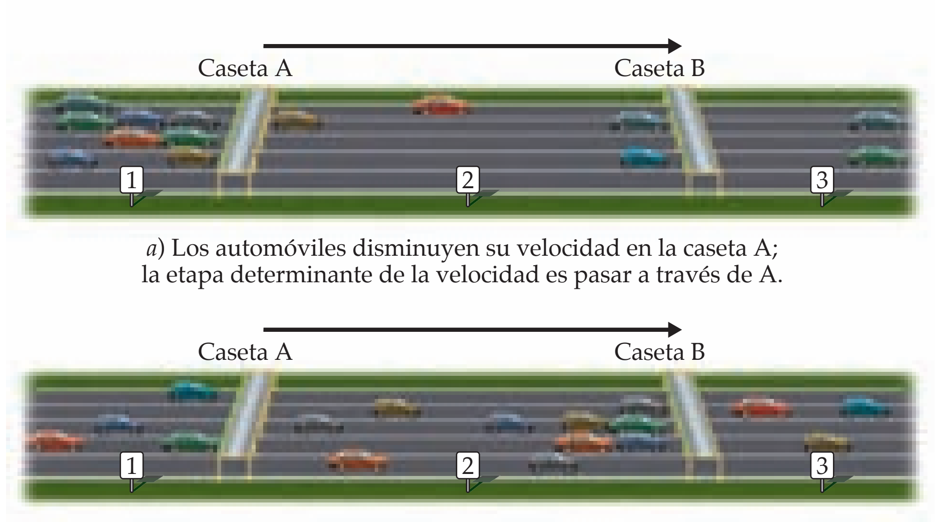
Respuestas: ***a)*** Velocidad $= k[NO]^2[Br_2]$; ***b)*** No, ya que las reacciones termoleculares son muy poco comunes

Etapa determinante de la velocidad de un mecanismo multietapas

Como sucede con la reacción del ejercicio resuelto 14.13, la mayoría de las reacciones ocurren mediante mecanismos que implican dos o más reacciones elementales. Cada etapa del mecanismo tiene su propia constante de velocidad y energía de activación. Con frecuencia, una etapa es mucho más lenta que las otras, y la velocidad general de una reacción no puede exceder la velocidad de la etapa elemental más lenta. Como la etapa más lenta limita la velocidad de reacción general, se le conoce como **etapa determinante de la velocidad** (o *etapa limitante de la velocidad*).

Para comprender este concepto, considere una carretera de cuota con dos casetas de cobro (▶ **FIGURA 14.21**). Los automóviles entran a la carretera en el punto 1 y pasan a través de la caseta de cobro A. Después pasan por un punto intermedio 2 antes de pasar por la caseta de cobro B y llegar al punto 3. Podemos imaginar que este viaje por carretera sucede en dos etapas elementales:

Etapa 1:	Punto 1 $\longrightarrow$ Punto 2	(a través de la caseta de cobro A)
Etapa 2:	Punto 2 $\longrightarrow$ Punto 3	(a través de la caseta de cobro B)
General:	Punto 1 $\longrightarrow$ Punto 3	(a través de ambas casetas)



◀ **FIGURA 14.21 Etapas determinantes de la velocidad en el flujo de tráfico en una carretera.**

Ahora suponga que varias cajas de la caseta A no están funcionando, por lo que el tráfico se retrasa, como se muestra en la figura 14.21*a*). La velocidad con la que los automóviles llegan al punto 3 está limitada por la velocidad con la que pueden atravesar el embotellamiento en la caseta A. Así, la etapa 1 es determinante para la velocidad del viaje por la carretera de cuota. Sin embargo, si el tráfico fluye con velocidad por la caseta A, pero se retrasa en la caseta B, como se muestra en la figura 14.21*b*), en este caso la etapa 2 es la determinante de la velocidad.

De la misma forma, *la etapa más lenta de una reacción multietapas limita la velocidad general*. Por analogía con la figura 14.21*a*), la velocidad de una etapa más rápida que sigue a la etapa determinante de la velocidad no aumenta la velocidad general. Si la etapa lenta no es la primera, como en la figura 14.21*b*), las etapas más rápidas anteriores forman productos intermedios que se acumulan antes de consumirse en la etapa lenta. En cualquier caso, *la etapa determinante de la velocidad rige la ley de velocidad de la reacción general*.


PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué la ley de velocidad de una reacción generalmente no puede deducirse de la ecuación balanceada de la reacción?

Mecanismos con una etapa inicial lenta

Se apreciará con mayor facilidad la relación entre la etapa lenta en un mecanismo y la ley de velocidad de la reacción general si se considera un ejemplo en el cual la primera etapa de un mecanismo multietapas es la determinante de la velocidad. Considere la reacción de NO_2 y CO para producir NO y CO_2 (ecuación 14.23). Por debajo de los 225 °C, experimentalmente se encuentra que la ley de velocidad para esta reacción es de segundo orden en el NO_2 y de orden cero en el CO: velocidad $= k[NO_2]^2$. ¿Se puede proponer un mecanismo de reacción que sea consistente con esta ley de velocidad? Considere el mecanismo de dos etapas:*

$$\text{Etapa 1:} \quad NO_2(g) + NO_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_3(g) + NO(g) \quad \text{(lenta)}$$

$$\text{Etapa 2:} \quad NO_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_2} NO_2(g) + CO_2(g) \quad \text{(rápida)}$$

$$\text{General:} \quad NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

La etapa 2 es mucho más rápida que la 1; es decir, $k_2 \gg k_1$, expresando que el intermediario $NO_3(g)$ se produce lentamente en la etapa 1 y se consume de inmediato en la etapa 2.

Como la etapa 1 es lenta y la 2 es rápida, la etapa 1 es la determinante de la velocidad. Entonces, la velocidad de la reacción general depende de la velocidad de la etapa 1, y la ley de

*Observe las constantes de velocidad k_1 y k_2 escritas sobre las flechas de la reacción. El subíndice en la constante de velocidad identifica la etapa elemental implicada. Así, k_1 es la constante de velocidad de la etapa 1 y k_2 es la constante de la etapa 2. Un subíndice negativo se refiere a la constante de velocidad para la inversa de una etapa elemental. Por ejemplo, k_{-1} es la constante de velocidad para la inversa de la primera etapa.

velocidad de la reacción general es igual a la ley de velocidad de la etapa 1. La etapa 1 es un proceso bimolecular que tiene la ley de velocidad

$$\text{Velocidad} = k_1[NO_2]^2$$

Así, la ley de velocidad predicha mediante este mecanismo concuerda con la observada experimentalmente. El reactivo CO está ausente en la ley de velocidad porque reacciona en la etapa siguiente a la etapa determinante de la velocidad.

En este punto, un científico no diría que se ha "demostrado" que este mecanismo es correcto. Todo lo que puede decirse es que la ley de velocidad predicha por el mecanismo es *consistente con el experimento*. Podría existir una secuencia diferente de etapas que conduzca a la misma ley de velocidad. Sin embargo, si la ley de velocidad predicha del mecanismo propuesto no concuerda con el experimento, entonces se sabría con certeza que el mecanismo es incorrecto.

EJERCICIO RESUELTO 14.14 **Determinación de la ley de velocidad de un mecanismo multietapas**

Se cree que la descomposición del óxido nitroso, N_2O, ocurre mediante un mecanismo de dos etapas:

$$N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + O(g) \qquad \text{(lenta)}$$
$$N_2O(g) + O(g) \longrightarrow N_2(g) + O_2(g) \qquad \text{(rápida)}$$

a) Escriba la ecuación para la reacción general. ***b***) Escriba la ley de velocidad para la reacción general.

SOLUCIÓN

Análisis Dado un mecanismo multietapas con las velocidades relativas de las etapas, se pide escribir la reacción general y la ley de velocidad para la reacción general.

Estrategia ***a***) Encuentre la reacción general sumando las etapas elementales y eliminando a los intermediarios. ***b***) La ley de velocidad de la reacción general será la de la etapa lenta, determinante de la velocidad.

Solución ***a***) Al sumar las dos reacciones elementales resulta

$$2\,N_2O(g) + O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + 2\,O_2(g) + O(g)$$

Omitiendo el intermediario, $O(g)$, el cual se encuentra en ambos lados de la ecuación, se obtiene la reacción general:

$$2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g)$$

b) La ley de velocidad de la reacción general es justo la ley de velocidad de la reacción elemental lenta, determinante de la velocidad. Debido a que la etapa lenta es una reacción elemental unimolecular, la ley de velocidad es de primer orden:

$$\text{Velocidad} = k[N_2O]$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El ozono reacciona con dióxido de nitrógeno para producir pentóxido de dinitrógeno y oxígeno:

$$O_3(g) + 2\,NO_2(g) \longrightarrow N_2O_5(g) + O_2(g)$$

Se cree que la reacción ocurre en dos etapas:

$$O_3(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO_3(g) + O_2(g)$$
$$NO_3(g) + NO_2(g) \longrightarrow N_2O_5(g)$$

La ley de velocidad experimental es velocidad $= k[O_3][NO_2]$. ¿Qué diría sobre las velocidades relativas de las dos etapas del mecanismo?

Respuesta: Como la ley de velocidad se ajusta a la molecularidad de la primera etapa, esa debe ser la etapa determinante de la velocidad. La segunda etapa debe ser mucho más rápida que la primera.

Mecanismos con una etapa inicial rápida

Es menos sencillo deducir la ley de velocidad para un mecanismo en el cual un intermediario es un reactivo en la etapa determinante de la velocidad. Esta situación se presenta en mecanismos multietapas cuando la primera etapa es rápida y, por lo tanto, *no* es la etapa determinante de la velocidad. Considere como ejemplo la reacción en fase gaseosa del óxido nítrico (NO) con bromo (Br_2):

$$2\,NO(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,NOBr(g) \qquad [14.24]$$

La ley de velocidad determinada experimentalmente para esta reacción es de segundo orden con respecto al NO y de primer orden con respecto al Br_2:

$$\text{Velocidad} = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2] \qquad [14.25]$$

Se busca un mecanismo de reacción que sea consistente con esta ley de velocidad. Una posibilidad es que la reacción ocurra en una sola etapa termomolecular:

$$\text{NO}(g) + \text{NO}(g) + \text{Br}_2(g) \longrightarrow 2\,\text{NOBr}(g) \qquad \text{Velocidad} = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2] \qquad [14.26]$$

Como se vio en el ejercicio resuelto 14.13, esto no parece probable porque los procesos termoleculares son muy poco comunes.



PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué los procesos elementales termoleculares son poco comunes en las reacciones en fase gaseosa?

Considere un mecanismo alterno que no implique una etapa termolecular:

$$\text{Etapa 1:} \quad \text{NO}(g) + \text{Br}_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{NOBr}_2(g) \quad \text{(rápida)}$$

$$\text{Etapa 2:} \quad \text{NOBr}_2(g) + \text{NO}(g) \xrightarrow{k_2} 2\,\text{NOBr}(g) \quad \text{(lenta)} \qquad [14.27]$$

En este mecanismo, la etapa 1 implica dos procesos: una reacción directa y su inversa.

Como la etapa 2 es determinante de la velocidad, la ley de velocidad para esta etapa rige la velocidad de la reacción general:

$$\text{Velocidad} = k_2[\text{NOBr}_2][\text{NO}] \qquad [14.28]$$

Sin embargo, el $NOBr_2$ es un intermediario generado en la reacción directa de la etapa 1. Los intermediarios por lo general son inestables y tienen una concentración desconocida baja. Así, la ley de velocidad de la ecuación 14.28 depende de la concentración desconocida de un intermediario. Esto no es deseable. En general, en su lugar se quiere expresar la ley de velocidad para cualquier reacción en términos de los reactivos, o los productos si es necesario, de la reacción.

Con la ayuda de algunas suposiciones es factible expresar la concentración del intermediario $NOBr_2$ en términos de las concentraciones de los reactivos iniciales NO y Br_2. Primero, suponga que el $NOBr_2$ es inestable y que no se acumula en cantidades significativas en la mezcla de reacción. Una vez formado, el $NOBr_2$ puede consumirse reaccionando con NO para formar NOBr o descomponiéndose para formar NO y Br_2. La primera posibilidad es la etapa 2 de nuestro mecanismo alternativo, un proceso lento. La segunda es la inversa de la etapa 1, un proceso unimolecular:

$$\text{NOBr}_2(g) \xrightarrow{k_{-1}} \text{NO}(g) + \text{Br}_2(g)$$

Debido a que la etapa 2 es lenta, se supone que casi todo el $NOBr_2$ se descompone de acuerdo con esta reacción. Así, se tiene que tanto la reacción directa como la inversa de la etapa 1 ocurren mucho más rápido que en la etapa 2. Ya que los procesos directo e inverso de la etapa 1 suceden rápido con respecto a la etapa 2, establecen un equilibrio. Como en cualquier otro equilibrio dinámico, la velocidad para la reacción directa iguala a la velocidad para la reacción inversa:

$$\underbrace{k_1[\text{NO}][\text{Br}_2]}_{\text{Velocidad de la reacción directa}} = \underbrace{k_{-1}[\text{NOBr}_2]}_{\text{Velocidad de la reacción inversa}}$$

Al despejar $[NOBr_2]$, resulta

$$[\text{NOBr}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}][\text{Br}_2]$$

Sustituyendo esta relación en la ecuación 14.28 se tiene

$$\text{Velocidad} = k_2\frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}][\text{Br}_2][\text{NO}] = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

donde la constante de velocidad k experimental es igual a k_2k_1/k_{-1}. Esta expresión es congruente con la ley de velocidad experimental (ecuación 14.25). Así, nuestro mecanismo alternativo

(ecuación 14.27), el cual implica dos procesos, pero solo unimoleculares y bimoleculares, es mucho más probable que el mecanismo de la etapa única termolecular de la ecuación 14.26.

En general, *siempre que una etapa rápida preceda a una lenta, puede despejarse la concentración de un intermediario suponiendo que se establece un equilibrio en la etapa rápida.*

EJERCICIO RESUELTO 14.15 **Deducción de la ley de velocidad de un mecanismo con una etapa inicial rápida**

Demuestre que el siguiente mecanismo para la ecuación 14.24 también produce una ley de velocidad consistente con la observada experimentalmente:

$$\text{Etapa 1:} \quad NO(g) + NO(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g) \qquad \text{(equilibrio, rápido)}$$

$$\text{Etapa 2:} \quad N_2O_2(g) + Br_2(g) \xrightarrow{k_2} 2\,NOBr(g) \quad \text{(lenta)}$$

SOLUCIÓN

Análisis Se da un mecanismo con una etapa inicial rápida y se pide escribir la ley de velocidad de la reacción general.

Estrategia La ley de velocidad de la etapa elemental lenta en un mecanismo determina la ley de velocidad de la reacción general. Así, primero se escribe la ley de velocidad basada en la molecularidad de la etapa lenta. En este caso, la etapa lenta implica al intermediario N_2O_2 como un reactivo. Sin embargo, las leyes de velocidad experimentales no contienen las concentraciones de los intermediarios; en vez de ello, están expresadas en términos de las concentraciones de las sustancias iniciales. Por lo anterior, se debe relacionar la concentración del N_2O_2 con la del NO suponiendo que se establece un equilibrio en la primera etapa.

Solución La segunda etapa es la determinante de la velocidad; así, la velocidad general es

$$\text{Velocidad} = k_2[N_2O_2][Br_2]$$

Se despeja la concentración del intermediario N_2O_2 suponiendo que se estableció un equilibrio en la etapa 1; de este modo, las velocidades de las reacciones directa e inversa de la etapa 1 son iguales:

$$k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2]$$

Despejando la concentración del intermediario, N_2O_2, resulta

$$[N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2$$

Al sustituir esta relación en la expresión de la velocidad se obtiene

$$\text{Velocidad} = k_2\frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2[Br_2] = k[NO]^2[Br_2]$$

Por lo tanto, este mecanismo también genera una ley de velocidad consistente con la experimental.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La primera etapa de un mecanismo que implica la reacción del bromo es

$$Br_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,Br(g) \quad \text{(equilibrio, rápido)}$$

¿Cuál es la expresión que relaciona la concentración del $Br(g)$ con la del $Br_2(g)$?

Respuesta: $[Br] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]\right)^{1/2}$

Solo se consideran tres mecanismos de reacción: uno para una reacción que ocurre en una sola etapa y dos para reacciones multietapas simples donde existe un proceso determinante de la velocidad. Sin embargo, hay otros mecanismos más complejos. Por ejemplo, si usted toma una clase de bioquímica, aprenderá sobre casos en los cuales debe suponerse que la concentración de un intermediario no puede despreciarse al deducir la ley de velocidad. Aún más, algunos mecanismos requieren un gran número de etapas, algunas veces hasta 35 o más, para lograr una ¡ley de velocidad consistente con los datos experimentales!

14.7 CATÁLISIS

Un **catalizador** es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin experimentar un cambio químico permanente. La mayoría de las reacciones en el cuerpo, en la atmósfera y en los océanos ocurren con la ayuda de catalizadores. Buena parte de la investigación en química industrial está dedicada a la búsqueda de catalizadores más eficaces para las reacciones de importancia comercial. También se dedican grandes esfuerzos de investigación a encontrar medios para inhibir o eliminar ciertos catalizadores que provocan reacciones no deseadas, como las que corroen los metales, envejecen nuestros cuerpos y causan caries dentales.

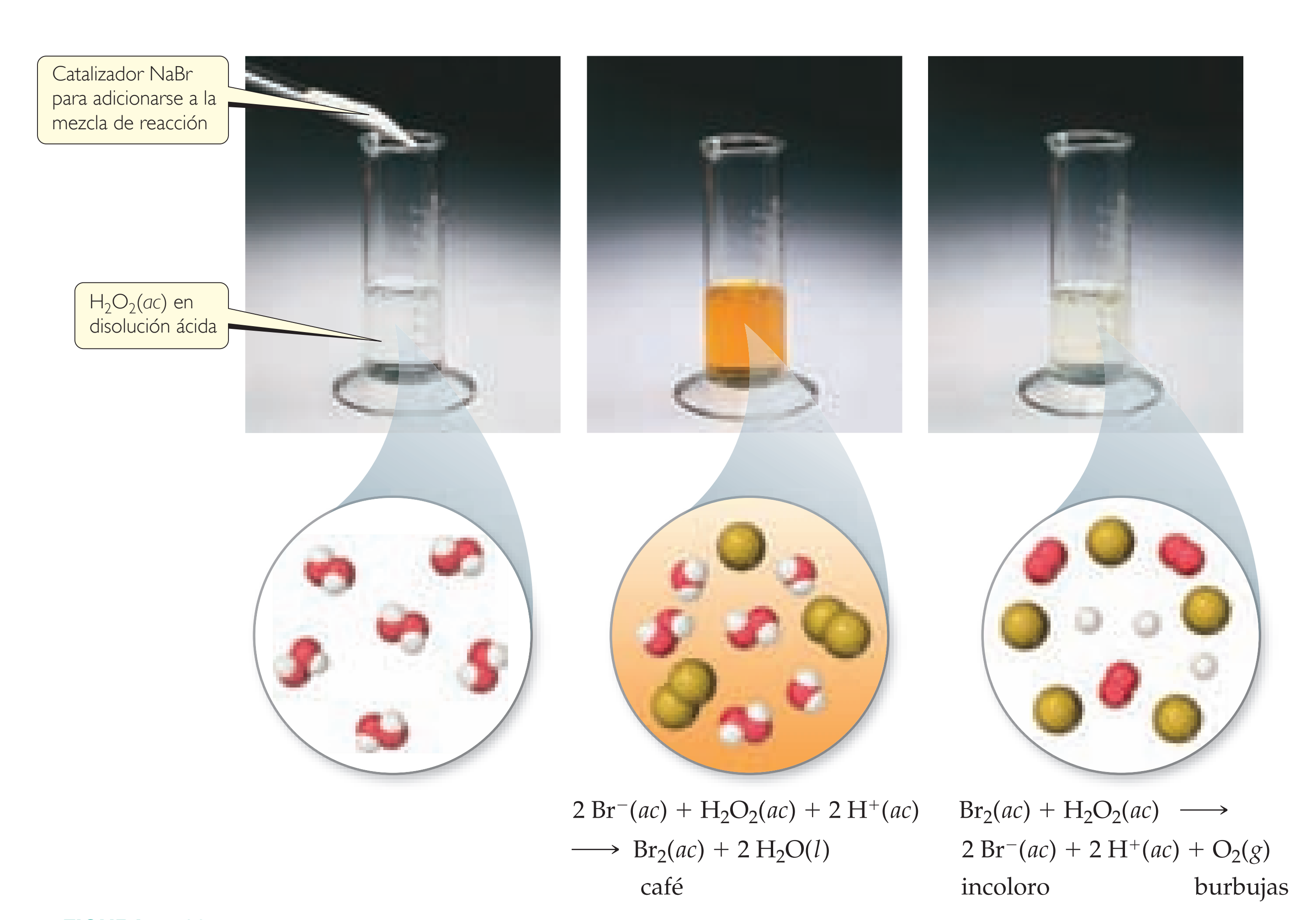
Catálisis homogénea

Un catalizador que está presente en la misma fase que los reactivos en una mezcla de reacción se denomina **catalizador homogéneo**. Los ejemplos abundan tanto en disolución como en fase gaseosa. Por ejemplo, considere la descomposición del peróxido de hidrógeno acuoso, $H_2O_2(ac)$, en agua y oxígeno.

$$2\,H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g) \qquad [14.29]$$

En ausencia de un catalizador, esta reacción ocurre con suma lentitud. Sin embargo, muchas sustancias son capaces de catalizarla, incluyendo el ion bromuro, el cual reacciona con el peróxido de hidrógeno en disolución ácida, formando bromo acuoso y agua (▼ **FIGURA 14.22**):

$$2\,Br^-(ac) + H_2O_2(ac) + 2\,H^+ \longrightarrow Br_2(ac) + 2\,H_2O(l) \qquad [14.30]$$



▲ **FIGURA 14.22 Catálisis homogénea.** Efecto del catalizador sobre la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno gaseoso y agua.

Si esta fuera la reacción completa, el ion bromuro no sería un catalizador debido a que experimenta un cambio químico durante la reacción. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno reacciona también con el $Br_2(ac)$ generado en la ecuación 14.30.

$$Br_2(ac) + H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\,Br^-(ac) + 2\,H^+(ac) + O_2(g) \qquad [14.31]$$

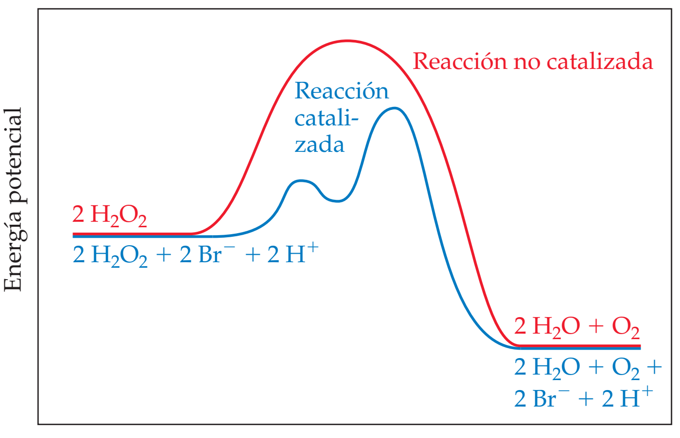
La suma de las ecuaciones 14.30 y 14.31 es justo la ecuación 14.29, un resultado que usted podrá verificar.

Cuando el H_2O_2 se descompone por completo, queda una disolución incolora de $Br^-(ac)$, lo cual significa que este ion es un catalizador de la reacción debido a que acelera la reacción general sin experimentar cambio neto alguno. En contraste, el Br_2 es un intermediario porque primero se forma (ecuación 14.30) y luego se consume (ecuación 14.31). El intermediario no aparece en la ecuación de la reacción general. Sin embargo, observe que *el catalizador está ahí al principio de la reacción, mientras que el intermediario se forma durante el curso de la reacción.*



IMAGINE

En este diagrama, ¿dónde están los intermediarios y los estados de transición?



▲ **FIGURA 14.23 Perfiles de energía para la descomposición del H_2O_2 sin catalizar, y catalizada con bromuro.**

¿Cómo trabaja un catalizador? Si se reflexiona sobre la forma general de las leyes de velocidad (ecuación 14.7, velocidad $= k[A]^m[B]^n$), se concluye que el catalizador debe afectar el valor numérico de k, la constante de velocidad. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (ecuación 14.19, $k = Ae^{-E_a/RT}$), la constante de velocidad k está determinada por la energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia (A). Un catalizador puede afectar la velocidad de reacción al alterar el valor de E_a o de A. Esto se observa de dos maneras: el catalizador podría aportar un nuevo mecanismo para la reacción que tiene una E_a cuyo valor es mucho menor que el de E_a para la reacción no catalizada, o bien, el catalizador podría ayudar en la orientación de los reactivos para así incrementar A. Los efectos catalíticos más notables provienen de la disminución de E_a. Como regla general, *un catalizador disminuye la energía de activación general de una reacción química*.

Un catalizador disminuye la energía de activación general de una reacción al proporcionar un mecanismo diferente para la reacción. Por ejemplo, en la descomposición del peróxido de hidrógeno se llevan a cabo dos reacciones sucesivas del H_2O_2, primero con bromuro y luego con bromo. Debido a que estas dos reacciones juntas sirven como una trayectoria catalítica para la descomposición del peróxido de hidrógeno, *ambas* deben tener energías de activación significativamente menores que en la descomposición no catalizada (◀ **FIGURA 14.23**).

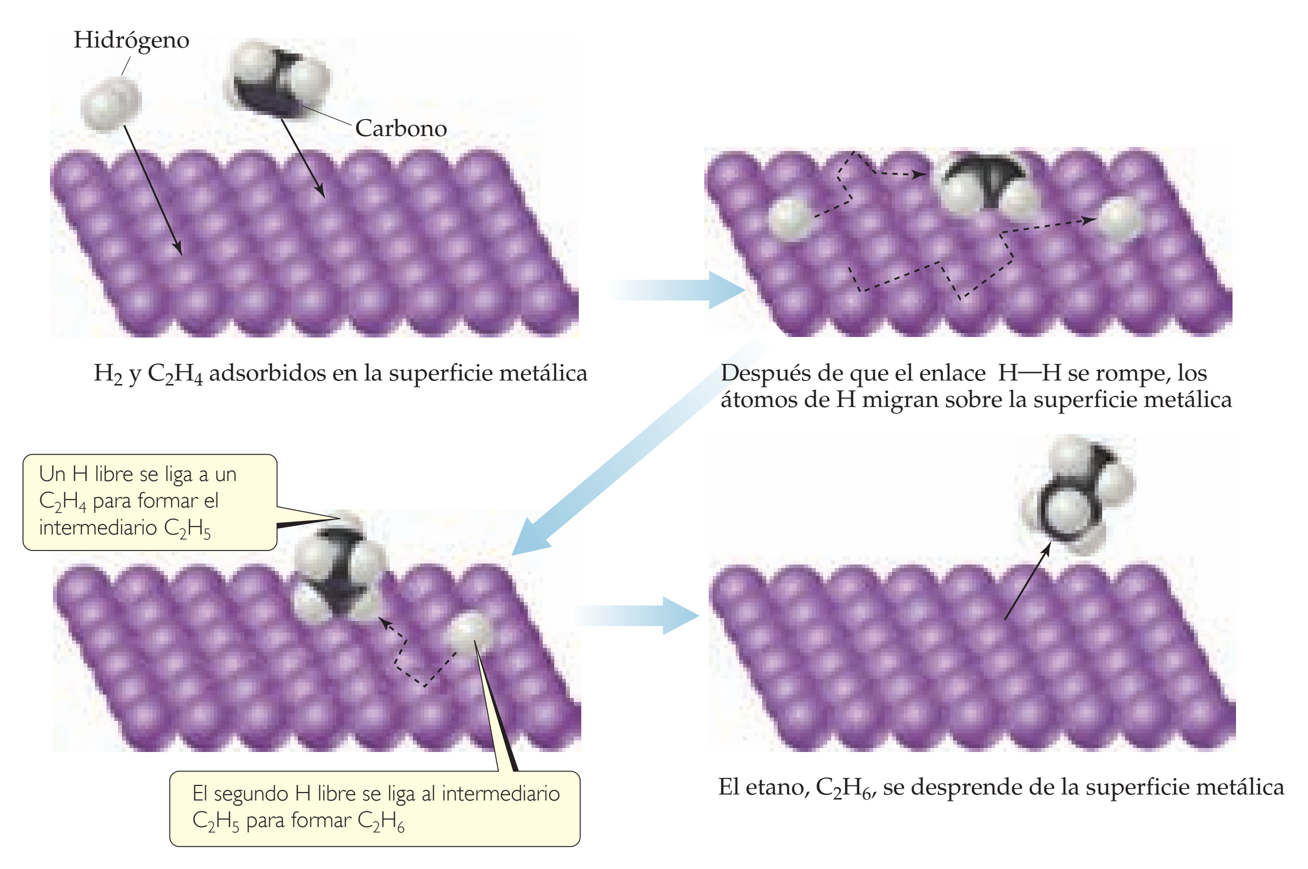
PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo incrementa un catalizador la velocidad de una reacción?

Catálisis heterogénea

Un **catalizador heterogéneo** existe en una fase diferente a la de las moléculas reactivas, por lo general como un sólido en contacto con reactivos gaseosos o con una disolución líquida. Muchas reacciones industrialmente importantes se catalizan mediante las superficies de sólidos. Por ejemplo, las moléculas de hidrocarburos se reacomodan para formar gasolina con la ayuda de lo que se llama craqueo por catálisis. Con frecuencia, los catalizadores heterogéneos están compuestos por metales u óxidos metálicos. Debido a que la reacción catalizada ocurre en la superficie, es frecuente utilizar métodos especiales para preparar catalizadores de modo que tengan superficies muy grandes.

Usualmente, la etapa inicial en la catálisis heterogénea es la **adsorción** de los reactivos. La ***ad****sorción* se refiere a la adhesión de las moléculas a una superficie, mientras que la ***abs****orción* consiste en la incorporación de moléculas en el interior de una sustancia. (Sección 13.6) La adsorción ocurre debido a que los átomos o iones en la superficie de un sólido son extremadamente reactivos. A diferencia de sus contrapartes en el interior de la sustancia, los átomos y los iones de la superficie tienen una capacidad de enlace no utilizada que puede emplearse para enlazar moléculas de la fase gaseosa o de disolución a la superficie del sólido.



▲ **FIGURA 14.24** **Catálisis heterogénea.** Mecanismo para la reacción de etileno con hidrógeno sobre una superficie catalítica.

La reacción de gas hidrógeno con gas etileno para formar gas etano constituye un ejemplo de catálisis heterogénea:

$$\underset{\text{Etileno}}{C_2H_4(g)} + H_2(g) \longrightarrow \underset{\text{Etano}}{C_2H_6(g)} \quad \Delta H^\circ = -137 \text{ kJ/mol} \qquad [14.32]$$

Aun cuando esta reacción es exotérmica, ocurre muy lentamente en la ausencia de un catalizador. Sin embargo, en presencia de un metal finamente dividido, como el níquel, el paladio o el platino, la reacción ocurre con facilidad a temperatura ambiente mediante el mecanismo diagramado en la ▲ **FIGURA 14.24**. La superficie del metal adsorbe tanto el etileno como el hidrógeno. Con la adsorción, el enlace H—H de H_2 se rompe y deja dos átomos de H inicialmente ligados a la superficie del metal, pero relativamente libres para moverse. Cuando un hidrógeno encuentra una molécula de etileno adsorbida, puede formar un enlace σ con uno de los átomos de carbono, lo que destruye de manera efectiva el enlace π C—C y deja un *grupo etilo* (C_2H_5) unido a la superficie mediante un enlace σ metal-carbono. Este enlace σ es relativamente débil, de manera que cuando el otro átomo de carbono encuentra también un átomo de hidrógeno, un sexto enlace σ C—H se forma con facilidad y se libera una molécula de etano (C_2H_6) de la superficie metálica.

 **PIÉNSELO UN POCO**

¿Cómo se compara un catalizador homogéneo con uno heterogéneo en cuanto a la facilidad para recuperar el catalizador de la mezcla de reacción?

Enzimas

El cuerpo humano se caracteriza por tener un sistema muy complejo de reacciones químicas interrelacionadas, y todas ellas ocurren a velocidades cuidadosamente controladas para mantener la vida. Un gran número de catalizadores biológicos maravillosamente eficientes, conocidos como **enzimas**, son necesarios para que muchas de estas reacciones ocurran a

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Convertidores catalíticos

La catálisis heterogénea desempeña un papel importante en el combate contra la contaminación urbana del aire. Dos componentes en los escapes de los automóviles que contribuyen a la formación de esmog fotoquímico son los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos no quemados. Además, los escapes de los automóviles suelen contener cantidades considerables de monóxido de carbono. Incluso con la más minuciosa atención al diseño del motor, es imposible, en condiciones normales de manejo, reducir la cantidad de estos contaminantes en los gases del escape a un nivel aceptable. Por lo tanto, es necesario eliminarlos del escape antes de que se emitan al aire, lo cual se realiza en el *convertidor catalítico*.

El convertidor catalítico, que es parte del sistema de escape del automóvil, debe realizar dos funciones: **1.** la oxidación del CO y de los hidrocarburos no quemados (C_xH_y) a dióxido de carbono y agua, y **2.** la reducción de los óxidos de nitrógeno a gas nitrógeno:

$$CO, C_xH_y \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O$$

$$NO, NO_2 \longrightarrow N_2$$

Estas dos funciones requieren dos catalizadores diferentes, de manera que el desarrollo de un sistema catalizador satisfactorio presenta grandes dificultades. Los catalizadores deben ser eficaces sobre un gran intervalo de temperaturas de operación. Deben continuar siendo activos pese al hecho de que varios componentes del escape pudieran bloquear los sitios activos del catalizador. Además deben ser lo suficientemente resistentes para soportar la turbulencia del gas y de los impactos mecánicos que origina la conducción en condiciones diversas durante miles de kilómetros.

En general, los catalizadores que favorecen la combustión del CO y los hidrocarburos son los óxidos de metales de transición y los metales nobles. A estos materiales los soporta una estructura (▶ **FIGURA 14.25**), la cual permite el mejor contacto posible entre el flujo del gas del escape y la superficie del catalizador. Se utiliza una estructura de panal hecha de alúmina (Al_2O_3) e impregnada con el catalizador. Dichos catalizadores funcionan al adsorber primero el gas oxígeno presente en el gas del escape. Esta adsorción debilita el enlace O—O en el O_2, de manera que los átomos de oxígeno están disponibles para reaccionar con el CO adsorbido para formar CO_2. La oxidación del hidrocarburo quizá procede de manera similar; primero se adsorben los hidrocarburos y luego se presenta la ruptura del enlace C—H.

Los óxidos de metales de transición y los metales nobles también son los catalizadores más efectivos para la reducción de NO a N_2 y O_2. Sin embargo, los catalizadores que son más eficaces para una reacción, por lo general son menos eficaces en otra. Por lo tanto, es necesario tener dos componentes catalíticos.

Los convertidores catalíticos son catalizadores heterogéneos notablemente eficientes. Los gases de los escapes de los vehículos automotores están en contacto con el catalizador solo durante unos 100 a 400 ms, pero en ese corto tiempo, 96% de los hidrocarburos y del CO se convierten en CO_2 y H_2O, y la emisión de los óxidos de nitrógeno se reduce 76%.

Existen costos así como beneficios asociados con el uso de los convertidores catalíticos, ya que algunos de los metales utilizados en estos son muy costosos. En la actualidad, aproximadamente 35% del platino, 65% del paladio y 95% del rodio utilizado al año se destina a la fabricación de convertidores catalíticos. Todos estos metales, que provienen principalmente de Rusia y Sudáfrica, son mucho más costosos que el oro.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 14.64, 14.87, 14.88



▲ **FIGURA 14.25 Corte transversal de un convertidor catalítico.**

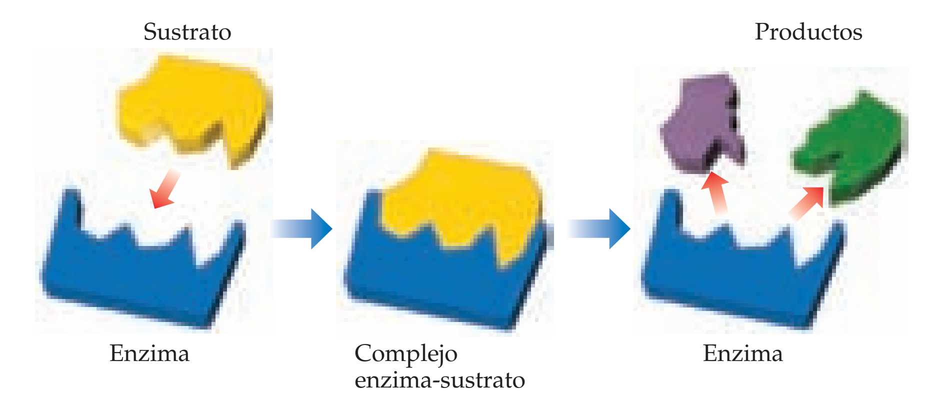


▲ **FIGURA 14.26 Las enzimas aceleran las reacciones.**

velocidades adecuadas. La mayoría de las enzimas son grandes moléculas proteicas con masas moleculares entre 10,000 y 1 millón de uma. Son muy selectivas en las reacciones que catalizan, y algunas son absolutamente específicas y funcionan para una sola sustancia en una reacción. Por ejemplo, la descomposición de peróxido de hidrógeno es un proceso biológico importante. Como el peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte, resulta fisiológicamente dañino. Por esta razón, la sangre y el hígado de los mamíferos contienen una enzima, la *catalasa*, la cual cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno (ecuación 14.29). La ◀ **FIGURA 14.26** muestra la notable aceleración de esta reacción química mediante la acción de la catalasa en el hígado de res.

IMAGINE

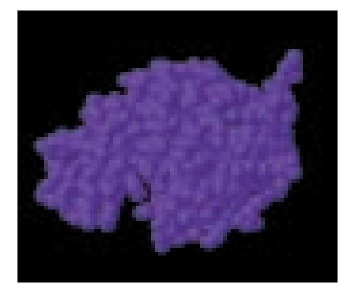
¿Qué moléculas deben ligarse más fuertemente al sitio activo, los sustratos o los productos?

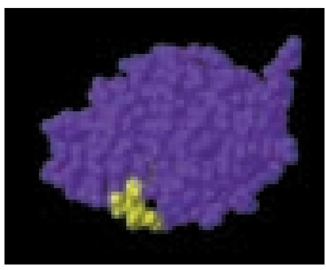


▲ **FIGURA 14.27 Modelo de llave y cerradura para la acción enzimática.**

La reacción es catalizada en una parte muy específica de la enzima, conocida como el **sitio activo**. Las sustancias que reaccionan en este sitio se conocen como **sustratos**. El **modelo de llave y cerradura** ofrece una explicación sencilla sobre la especificidad de una enzima (▲ **FIGURA 14.27**). El sustrato se ajusta perfectamente al sitio activo, de forma similar a una llave que se ajusta a una cerradura. No obstante que este modelo simplifica mucho la situación, puesto que las enzimas pueden "menearse" para ajustarse a la forma y el tamaño del sitio activo, el modelo de llave y cerradura es un buen inicio para comenzar a entender la actividad enzimática.

La ▶ **FIGURA 14.28** muestra un modelo de la enzima lisozima con y sin una molécula de sustrato enlazada a ella.





▲ **FIGURA 14.28 Modelo molecular de la lisozima con y sin la molécula de sustrato enlazada (amarillo).**

La combinación de la enzima y el sustrato se conoce como *complejo enzima-sustrato*. Aunque la figura 14.27 muestra el sitio activo y su sustrato con una forma rígida, el sitio activo con frecuencia es muy flexible, así que puede cambiar de forma cuando se une al sustrato. La unión entre sustrato y el sitio activo implica atracciones dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno y fuerzas de dispersión. (Sección 11.2)

Conforme las moléculas del sustrato entran al sitio activo, se activan hasta cierto punto, de manera que sean capaces de reaccionar rápidamente. Este proceso de activación puede ocurrir, por ejemplo, por la sustracción o donación de densidad electrónica de un enlace específico o un grupo de átomos en el sitio activo de la enzima. Además, es posible que en el proceso de ajustarse al sitio activo, la molécula del sustrato se distorsione y se vuelva más reactiva. Una vez que ocurre la reacción, los productos se separan del sitio activo, permitiendo que entre otra molécula de sustrato.

La actividad de una enzima se destruye si alguna molécula de la disolución logra unirse fuertemente al sitio activo y bloquear la entrada del sustrato. A dichas sustancias se les conoce como *inhibidores enzimáticos*. Se cree que los venenos nerviosos y ciertos iones metálicos tóxicos, como el plomo y el mercurio, actúan de esta forma para inhibir la actividad enzimática. Algunos otros venenos actúan uniéndose a otra parte de la enzima, deformando así el sitio activo, de manera que el sustrato ya no encaje.

Las enzimas son muchísimo más eficientes que los catalizadores no bioquímicos. El número de sucesos individuales de reacciones catalizadas que ocurren en un sitio activo específico, conocido como *número de recambio*, generalmente se encuentra en el rango de 10^3 a 10^7 por segundo. Tales números de recambio tan grandes corresponden a energías de activación muy bajas. Comparadas con un simple catalizador químico, las enzimas pueden incrementar, un millón de veces o más, la constante de velocidad para una reacción dada.

PIÉNSELO UN POCO

¿Es razonable decir que las enzimas estabilizan el estado de transición de una reacción? Explique su respuesta.

LA QUÍMICA Y LA VIDA

FIJACIÓN DEL NITRÓGENO Y NITROGENASA

El nitrógeno es uno de los elementos esenciales para los organismos vivos; se encuentra en muchos compuestos que son vitales, incluyendo proteínas, ácidos nucleicos, vitaminas y hormonas. El nitrógeno circula continuamente en diversas formas a través de la biósfera, como se muestra en la ◀ **FIGURA 14.29**. Por ejemplo, ciertos microorganismos convierten el nitrógeno de los desechos animales, de las plantas y animales muertos en $N_2(g)$, el cual regresa a la atmósfera. Para que la cadena alimenticia se conserve, debe existir un medio de convertir $N_2(g)$ atmosférico a una forma que las plantas puedan utilizar. Por esta razón, si se pregunta a un químico cuál considera que es la reacción más importante en el mundo, seguramente dirá que la *fijación del nitrógeno*, el proceso mediante el cual el $N_2(g)$ atmosférico se convierte en compuestos convenientes para uso vegetal. Parte de la fijación del nitrógeno resulta de la acción de los relámpagos en la atmósfera, y otra parte se produce de manera industrial mediante el empleo de un proceso que se explicará en el capítulo 15. Sin embargo, cerca de 60% del nitrógeno fijado es una consecuencia de la acción de una enzima notable y compleja llamada *nitrogenasa*. Esta enzima *no* está presente en los humanos o en otros animales; en cambio, se encuentra en bacterias que viven en los nódulos de las raíces de ciertas plantas como las leguminosas, el trébol y la alfalfa.

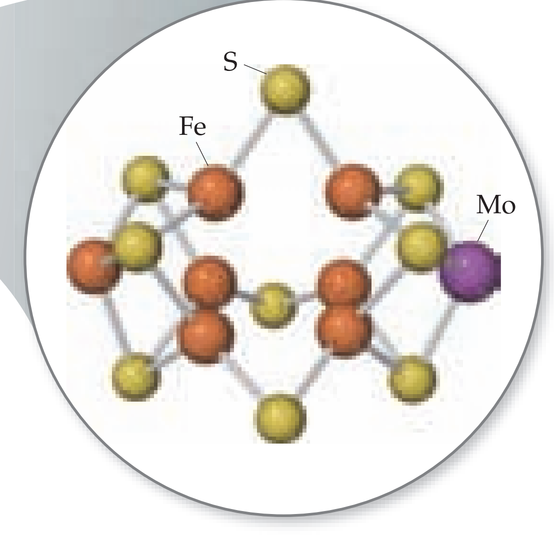
▲ **FIGURA 14.29 Representación simplificada del ciclo del nitrógeno.**

La nitrogenasa convierte N_2 en NH_3, un proceso que, en ausencia de un catalizador, tiene una energía de activación muy grande. Este proceso es una reacción de *reducción* en la cual el estado de oxidación del nitrógeno se reduce de 0 en el N_2 a -3 en el NH_3. El mecanismo mediante el cual la nitrogenasa reduce el N_2 aún no se comprende del todo. Como muchas otras enzimas, incluida la catalasa, el sitio activo de la nitrogenasa contiene átomos de metales de transición; a dichas enzimas se les llama *metaloenzimas*. Como los metales de transición pueden cambiar con facilidad su estado de oxidación, las metaloenzimas son especialmente útiles para llevar a cabo las transformaciones en las cuales los sustratos se oxidan o se reducen.

Por casi 30 años se ha sabido que una porción de la nitrogenasa contiene átomos de hierro y de molibdeno. Se piensa que esta porción llamada *cofactor FeMo* funciona como el sitio activo de la enzima. El cofactor FeMo de la nitrogenasa es un cúmulo de siete átomos de Fe y uno de Mo, todos enlazados mediante átomos de azufre (◀ **FIGURA 14.30**).

Una de las maravillas de la vida es que las bacterias sencillas pueden tener enzimas de tan hermosa complejidad y vital importancia como la nitrogenasa. Debido a esta enzima, el nitrógeno está en un ciclo continuo entre su papel comparativamente inerte en la atmósfera y su papel crítico en los organismos vivos. Sin la nitrogenasa, no podría existir la vida como se conoce en la Tierra.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 14.91, 14.126



◀ **FIGURA 14.30 Representación del cofactor FeMo de la nitrogenasa.** La nitrogenasa se encuentra en los nódulos de las raíces de ciertas plantas, como las raíces del trébol blanco que aparece a la izquierda. El cofactor, que se considera el sitio activo de la enzima, contiene siete átomos de Fe y uno de Mo, enlazados por átomos de azufre. Las moléculas de la parte exterior del cofactor lo conectan con el resto de la proteína.

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO Conjunción de conceptos

El ácido fórmico (HCOOH) se descompone en la fase gaseosa a temperaturas elevadas de la siguiente manera:

$$\text{HCOOH}(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$$

Se determina que la reacción de descomposición no catalizada es de primer orden. En la ► **FIGURA 14.31** se muestra una gráfica de la presión parcial del HCOOH contra tiempo, durante la descomposición a 838 K como una curva roja. Cuando se agrega una pequeña cantidad de ZnO sólido a la cámara de reacción, la presión parcial del ácido contra tiempo varía, como se ilustra con la curva azul de la figura 14.31.

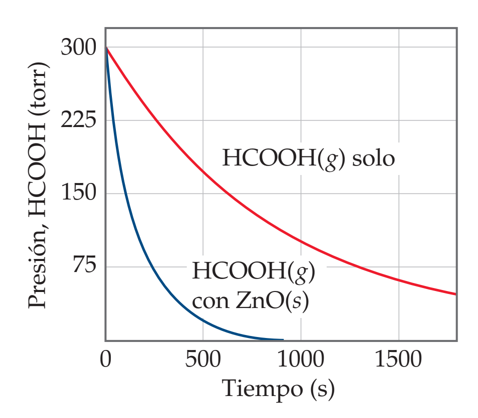
a) Estime la vida media y la constante de velocidad de primer orden para la descomposición del ácido fórmico.

b) ¿Qué concluye acerca del efecto de agregar ZnO a la descomposición del ácido fórmico?

c) Se siguió el progreso de la reacción midiendo la presión parcial del vapor de ácido fórmico en tiempos determinados. Suponga que, en vez de lo anterior, se grafica la concentración del ácido fórmico en unidades de mol/L. ¿Qué efecto tendría en el valor calculado de k?

d) La presión del vapor de ácido fórmico al inicio de la reacción es de 3.00×10^2 torr. Suponiendo una temperatura constante y un comportamiento de gas ideal, ¿cuál es la presión en el sistema al final de la reacción? Si el volumen de la cámara de reacción es de 436 cm^3, ¿cuántos moles de gas ocupa la cámara de reacción al final de la reacción?

e) El calor de formación estándar del vapor de ácido fórmico es $\Delta H_f^\circ = -378.6$ kJ/mol. Calcule ΔH° para la reacción general. Si la energía de activación (E_a) para la reacción es de 184 kJ/mol, dibuje un perfil de energía aproximado para la reacción e identifique E_a, ΔH° y el estado de transición.



▲ **FIGURA 14.31 Variación en la presión de HCOOH(*g*) como una función del tiempo a 838 K.**

SOLUCIÓN

a) La presión inicial del HCOOH es de 3.00×10^2 torr. En la gráfica el movimiento es a nivel tal que la presión parcial del HCOOH es de 1.50×10^2 torr, la mitad del valor inicial. Esto corresponde a un tiempo aproximado de 6.60×10^2 s, que es la vida media. La constante de velocidad de primer orden está dada por la ecuación 14.15: $k = 0.693/t_{1/2} = 0.693/660 \text{ s} = 1.05 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

b) Esta reacción procede mucho más rápido en presencia de ZnO sólido, así que la superficie del óxido debe actuar como un catalizador para la descomposición del ácido. Este es un ejemplo de catálisis heterogénea.

c) Si se hubiera graficado la concentración del ácido fórmico en unidades de moles por litro, también se habría determinado que la vida media de la descomposición es de 660 segundos, y se habría calculado el mismo valor para k. Debido a que las unidades para k son s^{-1}, su valor es independiente de las unidades utilizadas para la concentración.

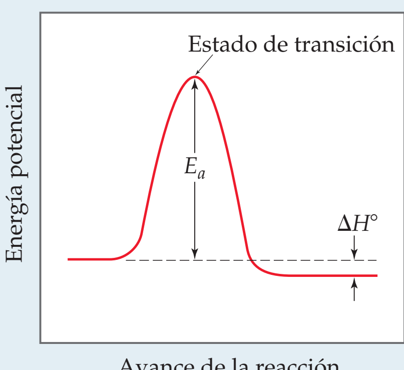
d) De acuerdo con la estequiometría de la reacción, se forman dos moles de producto por cada mol de reactivo. Por lo tanto, cuando se complete la reacción, la presión será de 600 torr, justo el doble de la presión inicial, suponiendo el comportamiento de gas ideal. (Debido a que se trabaja a una temperatura muy alta y a una presión de gas bastante baja, es razonable suponer un comportamiento de gas ideal). El número de moles de gas presente se calcula mediante el uso de la ecuación del gas ideal: (Sección 10.4)

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(600/760 \text{ atm})(0.436 \text{ L})}{(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(838 \text{ K})} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

e) Primero calculamos el cambio general de energía, ΔH° (Sección 5.7 y Apéndice C), como sigue

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(g)) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2(g)) - \Delta H_f^\circ(\text{HCOOH}(g)) \\ &= -393.5 \text{ kJ/mol} + 0 - (-378.6 \text{ kJ/mol}) \\ &= -14.9 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

A partir de lo anterior y del valor dado para E_a, se dibuja el perfil de energía aproximado para la reacción, análogo al de la figura 14.17.



RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 14.1 La **cinética química** es el área de la química que estudia la **velocidad de las reacciones**. Los factores que influyen en la velocidad de reacción son el estado físico de los reactivos, concentración, temperatura y la presencia de catalizadores.

SECCIÓN 14.2 Por lo regular, las velocidades de reacción se expresan como cambios en la concentración por unidad de tiempo: de manera general, para las reacciones en disolución, las velocidades están dadas en unidades de molaridad por segundo M/s. Para la mayoría de las reacciones, una gráfica de molaridad contra tiempo muestra que la velocidad disminuye a medida que la reacción avanza. La **velocidad instantánea** es la pendiente de una recta tangente a la curva de la concentración contra tiempo en un instante específico. Las velocidades se pueden escribir en términos de la aparición de los productos o de la desaparición de los reactivos; la estequiometría de la reacción establece la relación entre las velocidades de aparición y desaparición.

SECCIÓN 14.3 La relación cuantitativa entre la velocidad y la concentración se expresa mediante una **ley de velocidad**, la cual, por lo general, tiene la siguiente forma:

$$\text{Velocidad} = k[\text{reactivo 1}]^m[\text{reactivo 2}]^n \ldots$$

A la constante k en la ley de velocidad se le conoce como **constante de velocidad**; a los exponentes m, n, y así sucesivamente, se les llama **órdenes de reacción parcial** para los reactivos. La suma de los órdenes de reacción parcial da el **orden de reacción general (total)**. Los órdenes de reacción se deben determinar experimentalmente. Las unidades de la constante de velocidad dependen del orden de la reacción general. Para una reacción en la cual el orden general de reacción es 1, k tiene unidades de s^{-1}; para una en la cual el orden de reacción general es igual a 2, k tiene unidades de $M^{-1}\ s^{-1}$. La espectroscopia es una técnica que puede emplearse para monitorear el curso de una reacción. De acuerdo con la ley de Beer, la absorción de radiación electromagnética por una sustancia en una longitud de onda particular es directamente proporcional a su concentración.

SECCIÓN 14.4 Las leyes de velocidad se utilizan para determinar las concentraciones de los reactivos o productos en cualquier tiempo durante una reacción. En una **reacción de primer orden**, la velocidad es proporcional a la concentración de un solo reactivo elevado a la primera potencia: Velocidad $= k[\text{A}]$. En dichos casos, la forma integrada de la ley de velocidad es $\ln[\text{A}]_t = -kt + \ln[\text{A}]_0$, donde $[\text{A}]_t$ es la concentración de un reactivo A al tiempo t, k es la constante de velocidad, y $[\text{A}]_0$ es la concentración inicial de A. Así, para una reacción de primer orden, la gráfica de $\ln[\text{A}]$ contra tiempo da una línea recta con pendiente $-k$.

Una **reacción de segundo orden** es aquella en la cual el orden de reacción general es 2. Si la ley de velocidad de segundo orden depende de la concentración de un solo reactivo, entonces la velocidad $= k[\text{A}]^2$ y la dependencia del tiempo de [A] están dadas por la forma integrada de la ley de velocidad: $1/[\text{A}]_t = 1/[\text{A}]_0 + kt$. En este caso, una gráfica de $1/[\text{A}]_t$ contra tiempo genera una línea recta. Una **reacción de orden cero** es aquella para la cual el orden de reacción general es 0. Velocidad $= k$ si la reacción es de orden cero.

La **vida media** de una reacción, $t_{1/2}$, es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo descienda a la mitad de su valor original. Para una reacción de primer orden, la vida media solo depende de la constante de velocidad y no de la concentración inicial: $t_{1/2} = 0.693/k$. La vida media de una reacción de segundo orden depende tanto de la constante de velocidad como de la concentración inicial de A: $t_{1/2} = 1/k[\text{A}]_0$.

SECCIÓN 14.5 El **modelo de colisión**, el cual supone que las reacciones ocurren como resultado de las colisiones entre las moléculas, ayuda a explicar por qué las magnitudes de las constantes de velocidad crecen al aumentar la temperatura. Cuanto más grande sea la energía cinética de las moléculas en colisión, mayor es la energía de la colisión. A la energía mínima necesaria para que ocurra una reacción se le llama **energía de activación**, E_a. Una colisión con energía E_a o mayor puede provocar que los átomos de las moléculas que colisionan alcancen el **complejo activado** (o **estado de transición**), que es el arreglo de mayor energía en la trayectoria de reactivos a productos. Incluso si una colisión es lo suficientemente energética, pudiera no dar lugar a la reacción; los reactivos también deben estar orientados de forma correcta unos respecto de otros para que la colisión sea efectiva.

Puesto que la energía cinética de las moléculas depende de la temperatura, la constante de velocidad de una reacción es muy dependiente de la temperatura. La relación entre k y la temperatura está dada por la **ecuación de Arrhenius**: $k = Ae^{-E_a/RT}$. El término A se llama **factor de frecuencia** y se relaciona con el número de colisiones que se orientan favorablemente para la reacción. Por lo general, la ecuación de Arrhenius se utiliza en forma logarítmica: $\ln k = \ln A - E_a/RT$. Así, una gráfica de $\ln k$ contra $1/T$ genera una línea recta con pendiente igual a $-E_a/R$.

SECCIÓN 14.6 Un **mecanismo de reacción** detalla las etapas individuales que ocurren en el curso de una reacción. Cada una de estas, llamadas **reacciones elementales**, tiene una ley de velocidad bien definida que depende del número de moléculas (la **molecularidad**) de la etapa. Las reacciones elementales están definidas ya sea como **unimoleculares**, **bimoleculares** o **termoleculares**, dependiendo de si están implicadas una, dos o tres moléculas de reactivos, respectivamente. Las reacciones elementales termoleculares son muy poco frecuentes. Las reacciones unimoleculares, bimoleculares y termoleculares siguen las leyes de velocidades de primer orden general, segundo orden general y tercer orden general, respectivamente. Muchas reacciones ocurren mediante un mecanismo multietapas, que implica dos o más reacciones elementales, o etapas. Un **intermediario** se produce en una etapa elemental, se consume en una etapa elemental subsiguiente y, por lo tanto, no aparece en la ecuación general para la reacción. Cuando un mecanismo tiene varias etapas elementales, la velocidad general está limitada por la etapa elemental más lenta, llamada **etapa determinante de la velocidad**. Una etapa elemental rápida que sigue a la etapa determinante de la velocidad no tendrá efecto en la ley de velocidad de la reacción. Con frecuencia, una etapa rápida que antecede a la etapa determinante de la velocidad crea un equilibrio que conlleva a un intermediario. Para que un mecanismo sea válido, la ley de velocidad predicha por el mecanismo debe ser la misma que la observada experimentalmente.

SECCIÓN 14.7 Un **catalizador** es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción sin sufrir un cambio químico neto. Esto lo lleva a cabo al proporcionar un mecanismo diferente para la reacción, uno con una energía de activación menor. Un **catalizador homogéneo** es aquel que se encuentra en la misma fase que los reactivos. Un **catalizador heterogéneo** tiene una fase diferente a la de los reactivos. Con frecuencia los metales divididos finamente se utilizan como catalizadores heterogéneos para reacciones en disoluciones y en fase gaseosa. Las moléculas de los reactivos pueden llevar a cabo enlace o **adsorción** en la superficie del catalizador. La adsorción de un reactivo en sitios específicos sobre la superficie hace que la ruptura del enlace sea más fácil, lo que disminuye la energía de activación. La catálisis en los seres vivos se lleva a cabo mediante las **enzimas**, moléculas grandes de proteínas que por lo general catalizan una reacción muy específica. A las moléculas reactivas específicas implicadas en una reacción enzimática se les llama **sustratos**. El sitio de la enzima donde ocurre la catálisis se denomina **sitio activo**. En el **modelo de llave y cerradura** de la catálisis de la enzima, las moléculas de sustrato se ligan de manera muy específica con el sitio activo de la enzima, después de lo cual se genera la reacción.

HABILIDADES CLAVE

- Comprender los factores que influyen en la velocidad de las reacciones químicas. (Sección 14.1)
- Determinar la velocidad de una reacción dados el tiempo y la concentración. (Sección 14.2)
- Relacionar la velocidad de formación de los productos y la velocidad de desaparición de los reactivos dada la ecuación química balanceada para la reacción. (Sección 14.2)
- Comprender la forma y el significado de una ley de velocidad incluyendo los conceptos de orden de reacción y constante de velocidad. (Sección 14.3)
- Determinar la ley de velocidad y la constante de velocidad para una reacción a partir de una serie de experimentos, dadas las velocidades medidas para varias concentraciones de reactivos. (Sección 14.3)
- Utilizar la forma integrada de una ley de velocidad para determinar la concentración de un reactivo en un tiempo determinado. (Sección 14.4)
- Explicar cómo afecta la energía de activación a la velocidad y, de ser posible, emplear la ecuación de Arrhenius. (Sección 14.5)
- Predecir una ley de velocidad para una reacción que tiene un mecanismo multietapas, dadas las etapas individuales en el mecanismo. (Sección 14.6)
- Explicar cómo funciona un catalizador. (Sección 14.7)

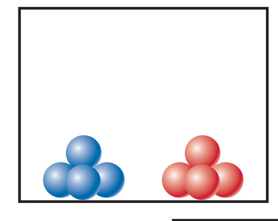
ECUACIONES CLAVE

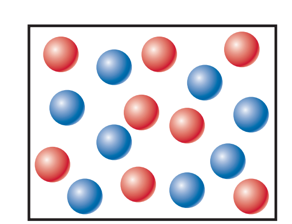
- $\text{Velocidad} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$ [14.4] Relación de las velocidades con los componentes de la ecuación química balanceada $a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$
- $\text{Velocidad} = k[A]^m[B]^n$ [14.7] Forma general de una ley de velocidad para la reacción $A + B \longrightarrow$ productos
- $\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt$ o $\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$ [14.12] Forma integrada de una ley de velocidad de primer orden para la reacción $A \longrightarrow$ productos
- $\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$ [14.14] Forma integrada de la ley de velocidad de segundo orden para la reacción $A \longrightarrow$ productos
- $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ [14.15] Relación de la vida media y la constante de velocidad para una reacción de primer orden
- $k = Ae^{-E_a/RT}$ [14.19] Ecuación de Arrhenius, la cual expresa cómo la constante de velocidad depende de la temperatura
- $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ [14.20] Forma lineal de la ecuación

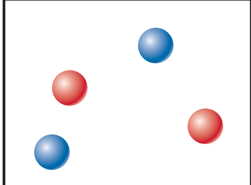
EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

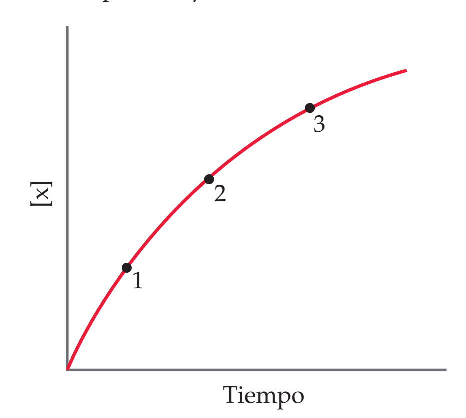
14.1 Para la reacción $A + B \longrightarrow C$, ¿en cuál de los siguientes recipientes es más rápida la reacción? Suponga que todos los recipientes están a la misma temperatura. [Sección 14.1]



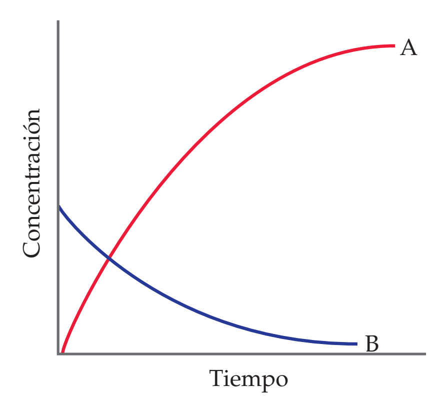




14.2 Considere la siguiente gráfica de la concentración de una sustancia contra tiempo. ***a***) ¿X es un reactivo o un producto de la reacción? ***b***) ¿La reacción se está acelerando, inhibiendo o no cambia su velocidad al transcurrir el tiempo? ***c***) ¿Por qué la velocidad promedio de la reacción es diferente entre los puntos 1 y 2 que entre los puntos 2 y 3? [Sección 14.2]

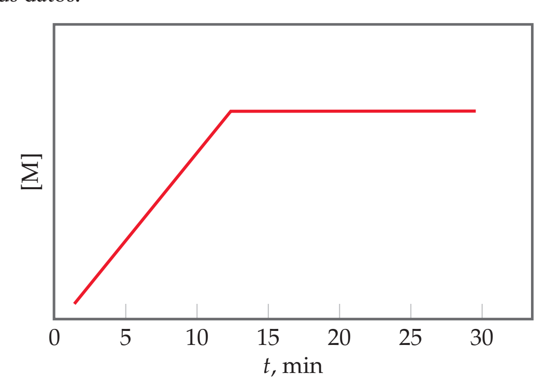


14.3 Estudie la velocidad de la reacción, midiendo tanto la concentración del reactivo como la concentración del producto como una función del tiempo y obtenga los siguientes resultados:



¿Qué ecuación química es congruente con estos datos? ***a***) A $\longrightarrow$ B, ***b***) B $\longrightarrow$ A, ***c***) A $\longrightarrow$ 2 B, ***d***) B $\longrightarrow$ 2 A? Explique su elección. [Sección 14.2]

14.4 Efectúe la reacción K + L $\rightarrow$ M, examine la producción de M en función del tiempo y luego obtenga esta gráfica a partir de sus datos:



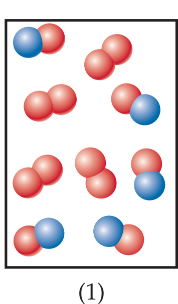
a) ¿La reacción ocurre a velocidad constante de $t = 0$ a $t = 15$ min? Explique. ***b***) ¿La reacción se completa en $t = 15$ min? Explique.

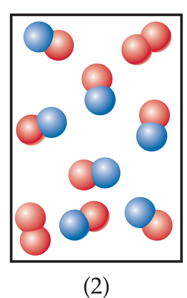
14.5 Realice una serie de experimentos para la reacción A $\longrightarrow$ B + C y encuentre que la ley de velocidad tiene la forma velocidad = $k[A]^x$. Determine el valor de x en cada uno de los siguientes casos: ***a***) No existe cambio en la velocidad cuando $[A]_0$ se triplica. ***b***) La velocidad aumenta por un factor de 9 cuando $[A]_0$ se triplica. ***c***) Cuando $[A]_0$ se duplica, la velocidad se incrementa por un factor de 8. [Sección 14.3]

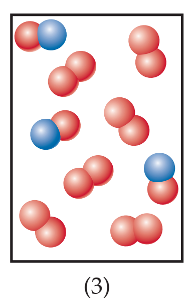
14.6 Los siguientes diagramas representan mezclas de $NO(g)$ y $O_2(g)$. Estas dos sustancias reaccionan de la siguiente manera:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

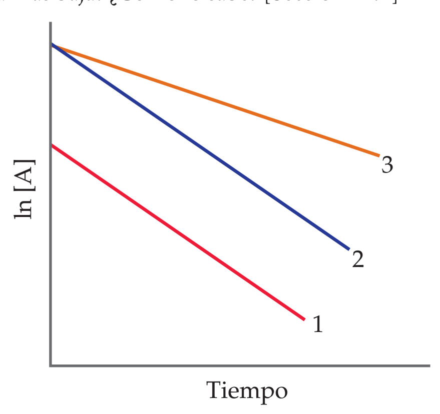
Experimentalmente se determinó que la velocidad es de segundo orden con respecto a NO y de primer orden con respecto a O_2. De acuerdo con este hecho, ¿cuál de las siguientes mezclas tendrá la velocidad inicial más alta? [Sección 14.3]


(1)

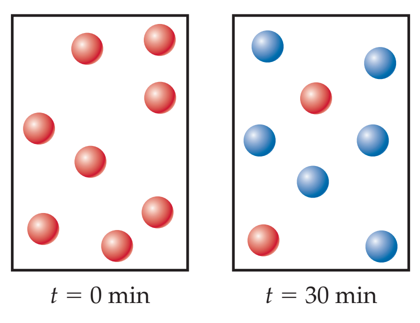

(2)


(3)

14.7 Un amigo estudia una reacción de primer orden y obtiene las tres gráficas siguientes luego de los experimentos realizados a dos temperaturas diferentes. ***a***) ¿Qué par de rectas representa experimentos efectuados a la misma temperatura? ¿Qué explica la diferencia en estas dos gráficas? ¿De qué manera son iguales? ***b***) ¿Cuál par de rectas representa los experimentos realizados con la misma concentración inicial, pero a temperaturas diferentes? ¿Qué gráfica es probable que represente la temperatura más baja? ¿Cómo lo sabe? [Sección 14.4]

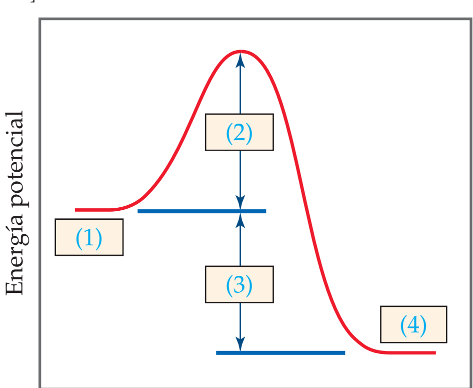


14.8 ***a***) Dados los siguientes diagramas en $t = 0$ min y $t = 30$ min, ¿cuál es la vida media de la reacción si esta sigue la cinética de primer orden?



b) Después de cuatro periodos de vida media para una reacción de primer orden, ¿qué fracción del reactivo prevalece? [Sección 14.4]

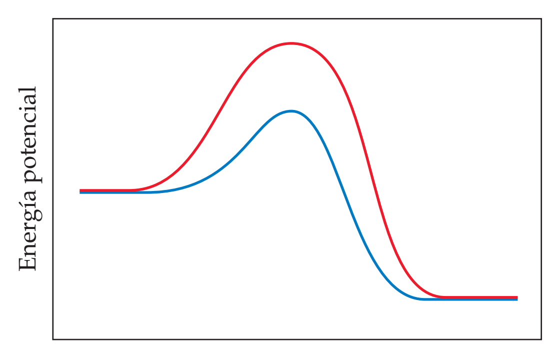
14.9 El siguiente diagrama muestra el perfil de una reacción. Identifique los componentes indicados mediante los cuadros. [Sección 14.5]



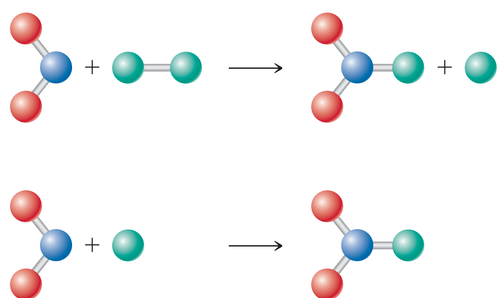
14.10 Estudie el efecto de la temperatura sobre la velocidad de dos reacciones y grafique el logaritmo natural de la constante de velocidad para cada reacción como una función de $1/T$. ¿Cómo se comparan las dos gráficas ***a***) si la energía de activación de la segunda reacción es más alta que la energía de activación de la primera, pero las dos reacciones tienen el mismo factor de frecuencia, y ***b***) si el factor de frecuencia de la se-

gunda reacción es más alto que el de la primera reacción, pero las dos tienen la misma energía de activación? [Sección 14.5]

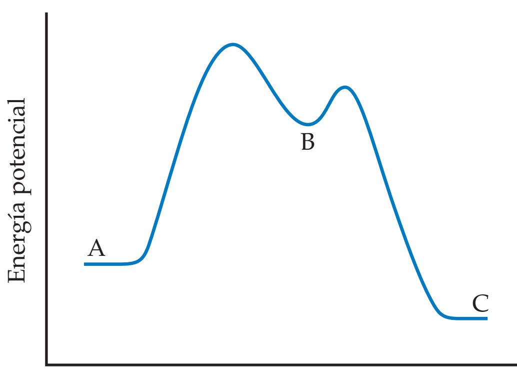
14.11 La siguiente gráfica muestra dos diferentes cursos de reacción para la misma reacción general a la misma temperatura. ***a***) ¿Cuál curso es más lento? ¿Por qué? ***b***) ¿Cómo pueden existir dos distintos cursos de reacción para la misma reacción a la misma temperatura? Analícelo. [Sección 14.6]



14.12 Considere el siguiente diagrama, el cual representa dos etapas en una reacción general. Las esferas rojas son oxígeno, las azules son nitrógeno y las verdes son flúor. ***a***) Escriba la ecuación química para cada etapa en la reacción. ***b***) Escriba la ecuación para la reacción general. ***c***) Identifique el intermediario en el mecanismo. ***d***) Escriba la ley de velocidad para la reacción general si la primera etapa es lenta y es la determinante de la velocidad. [Sección 14.6]



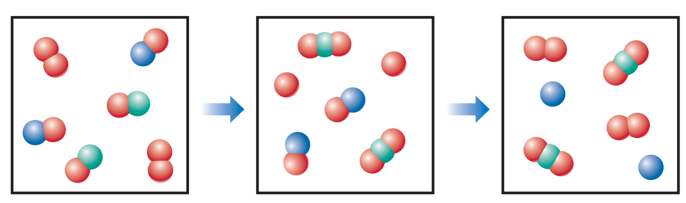
14.13 De acuerdo con el siguiente perfil de reacción, ¿cuántos intermediarios se forman en la reacción A $\longrightarrow$ C? ¿Cuántos estados de transición existen? ¿Cuál etapa es la más rápida? A $\longrightarrow$ C es una reacción exotérmica o endotérmica? [Sección 14.6]



14.14 Dibuje un estado de transición posible para la reacción bimolecular aquí descrita. (Las esferas azules son átomos de nitrógeno y las rojas son átomos de oxígeno). Utilice rectas punteadas para representar los enlaces que están en el proceso de rompimiento o formación en el estado de transición. [Sección 14.6]



14.15 El siguiente diagrama representa un mecanismo imaginario de dos etapas. Considere que las esferas rojas representan al elemento A, las verdes al B y las azules al C. ***a***) Escriba la ecuación para la reacción neta que ocurre. ***b***) Identifique al intermediario. ***c***) Identifique al catalizador. [Secciones 14.6 y 14.7]



14.16 Dibuje una gráfica que muestre el curso de la reacción para una reacción exotérmica general con dos intermediarios que se producen a distintas velocidades. En su gráfica indique los reactivos, productos, intermediarios, estados de transición y energías de activación. [Secciones 14.6 y 14.7]

VELOCIDADES DE REACCIÓN (secciones 14.1 y 14.2)

14.17 ***a***) ¿Qué significa el término *velocidad de reacción*? ***b***) Escriba tres factores que pueden influir en la velocidad de una reacción química. ***c***) ¿La velocidad de desaparición de los reactivos siempre es la misma que la velocidad de aparición de los productos? Explique.

14.18 ***a***) ¿Cuáles son las unidades utilizadas de manera general para expresar las velocidades de reacción que ocurren en una disolución? ***b***) De acuerdo con su experiencia diaria, escriba dos ejemplos de los efectos de la temperatura en las velocidades de reacción. ***c***) ¿Cuál es la diferencia entre velocidad promedio y velocidad instantánea?

14.19 Considere la siguiente reacción acuosa hipotética: A(*ac*) $\longrightarrow$ B(*ac*). A un matraz se agregan 0.065 moles de A en un volumen total de 100.0 mL. Se recopilaron los siguientes datos:

Tiempo (min)	0	10	20	30	40
Moles de A	0.065	0.051	0.042	0.036	0.031

a) Calcule el número de moles de B en cada uno de los tiempos de la tabla, suponga que no existen moléculas de B en el tiempo cero, y que A se convierte en B sin intermediarios. ***b***) Calcule la velocidad promedio de desaparición de A para cada intervalo de 10 min en unidades de M/s. ***c***) Entre t = 10 min y t = 30 min, ¿cuál es la velocidad promedio de aparición de B en unidades de M/s? Suponga que el volumen de la disolución es constante.

14.20 A un matraz se agregan 0.100 moles de A y se les permite reaccionar para formar B de acuerdo con la reacción hipotética en fase gaseosa A(g) $\longrightarrow$ B(g). Se recopilaron los siguientes datos:

Tiempo (s)	0	40	80	120	160
Moles de A	0.100	0.067	0.045	0.030	0.020

a) Calcule el número de moles de B en cada uno de los tiempos de la tabla, suponiendo que A se convierte en B sin intermediarios. *b*) Calcule la velocidad promedio de desaparición de A para cada intervalo de 40 s en unidades de mol/s. *c*) ¿Qué información adicional será necesaria para calcular la velocidad en unidades de concentración por tiempo?

14.21 Se estudió la isomerización del metil isonitrilo (CH_3NC) a acetonitrilo (CH_3CN) en fase gaseosa a 215 °C y se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo (s)	[CH_3NC] (*M*)
0	0.0165
2,000	0.0110
5,000	0.00591
8,000	0.00314
12,000	0.00137
15,000	0.00074

a) Calcule la velocidad promedio de la reacción, en *M*/s, para el intervalo de tiempo entre cada medición. *b*) Obtenga la velocidad promedio de la reacción en el tiempo total de los datos de $t = 0$ a $t = 15{,}000$ s. *c*) Grafique [CH_3NC] contra tiempo y determine las velocidades instantáneas en *M*/s a $t = 5000$ s y $t = 8000$ s.

14.22 Se midió la velocidad de desaparición del HCl para la siguiente reacción:

$$CH_3OH(ac) + HCl(ac) \longrightarrow CH_3Cl(ac) + H_2O(l)$$

Se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo (min)	[HCl] (*M*)
0.0	1.85
54.0	1.58
107.0	1.36
215.0	1.02
430.0	0.580

a) Calcule la velocidad promedio de la reacción, en *M*/s, para el intervalo de tiempo entre cada medición. *b*) Obtenga la velocidad promedio de la reacción para el tiempo total de la tabla de $t = 0.0$ min a $t = 430.0$ min. *c*) Grafique [HCl] contra tiempo y determine las velocidades instantáneas en *M*/min y *M*/s a $t = 75.0$ min y $t = 250$ min.

14.23 Para cada una de las siguientes reacciones en fase gaseosa, indique cómo se relaciona la velocidad de desaparición de cada reactivo con la velocidad de aparición de cada producto.

a) $H_2O_2(g) \longrightarrow H_2(g) + O_2(g)$

b) $2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g)$

c) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$

d) $C_2H_5NH_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + NH_3(g)$

14.24 Para cada una de las siguientes reacciones en fase gaseosa, escriba la expresión de velocidad en términos de la aparición de cada producto o la desaparición de cada reactivo:

a) $2\,H_2O(g) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$

b) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$

c) $2\,NO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$

d) $N_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow N_2H_4(g)$

14.25 *a*) Considere la combustión de $H_2(g)$: $2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g)$. Si el hidrógeno se quema a una velocidad de 0.48 moles/s, ¿cuál es la velocidad de consumo del oxígeno? ¿Cuál es la velocidad de formación del vapor de agua? *b*) En un recipiente cerrado se lleva a cabo la reacción $2\,NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NOCl(g)$. Si la presión parcial del NO disminuye a una velocidad de 56 torr/min, ¿cuál es la velocidad de cambio de la presión total en el recipiente?

14.26 *a*) Considere la combustión de etileno, $C_2H_4(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$. Si la concentración de C_2H_4 disminuye a una velocidad de 0.036 *M*/s, ¿cuáles son las velocidades de cambio en las concentraciones de CO_2 y H_2O? *b*) La velocidad a la que disminuye la presión parcial de N_2H_4 en un recipiente cerrado para la reacción $N_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$ es de 74 torr por hora. ¿Cuáles son las velocidades de cambio de la presión parcial de NH_3 y cuál es la presión total en el recipiente?

LEYES DE VELOCIDAD (sección 14.3)

14.27 Una reacción $A + B \longrightarrow C$ cumple la siguiente ley de velocidad: Velocidad $= k[B]^2$. *a*) Si se duplica [A], ¿cómo cambiará la velocidad? ¿Cambiará la constante de velocidad? Explique. *b*) ¿Cuáles son los órdenes de reacción con respecto a A y B? ¿Cuál es el orden de reacción general? *c*) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad?

14.28 Considere una reacción hipotética entre A, B y C que es de primer orden en A, de orden cero en B y de segundo orden en C. *a*) Escriba la ley de velocidad para la reacción. *b*) ¿Cómo cambia la velocidad cuando se duplica [A] y las otras concentraciones de los reactivos permanecen constantes? *c*) ¿Cómo cambia la velocidad cuando [B] se triplica y las demás concentraciones de los reactivos permanecen constantes? *d*) ¿Cómo cambia la velocidad cuando [C] se triplica y las demás concentraciones de los reactivos permanecen constantes? *e*) ¿Debido a qué factor se modifica la velocidad cuando se triplican las concentraciones de los tres reactivos? *f*) ¿En qué factor cambia la velocidad cuando las concentraciones de los tres reactivos se reducen a la mitad?

14.29 La reacción de descomposición del N_2O_5 en tetracloruro de carbono es: $2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$. La ley de velocidad es de primer orden con respecto a N_2O_5. A 64 °C la constante de velocidad es de $4.82 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. *a*) Escriba la ley de velocidad para la reacción. *b*) ¿Cuál es la velocidad de reacción cuando $[N_2O_5] = 0.0240\ M$? *c*) ¿Qué sucede con la velocidad cuando la concentración de N_2O_5 se duplica a 0.0480 *M*? *d*) ¿Qué ocurre con la velocidad cuando la concentración de N_2O_5 se reduce a la mitad, 0.0120 *M*?

14.30 Considere la siguiente reacción:

$$2\,NO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

a) La ley de velocidad para la reacción anterior es de primer orden en H_2 y de segundo orden en NO. Escriba la ley de velocidad. *b*) Si la constante de velocidad para esta reacción a 1000 K es de $6.0 \times 10^4\ M^{-2}s^{-1}$, ¿cuál es la velocidad de reacción cuando $[NO] = 0.035\ M$ y $[H_2] = 0.015\ M$? *c*) ¿Cuál es la velocidad de reacción a 1000 K cuando aumenta la concentración de NO a 0.10 *M*, mientras que la concentración de H_2

es de 0.010 *M*? ***d***) ¿Cuál es la velocidad de reacción a 1000 K si [NO] disminuye a 0.010 *M* y $[H_2]$ se incrementa a 0.030 *M* ?

14.31 Considere la siguiente reacción:

$$CH_3Br(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3OH(ac) + Br^-(ac)$$

La ley de velocidad para esta reacción es de primer orden con respecto a CH_3Br y de primer orden con respecto a OH^-. Cuando $[CH_3Br]$ es de 5.0×10^{-3} *M* y $[OH^-]$ es de 0.050 *M*, la velocidad de reacción a 298 K es de 0.0432 *M*/s. ***a***) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? ***b***) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad? ***c***) ¿Qué sucedería con la velocidad si la concentración de OH^- se triplicara? ***d***) ¿Qué ocurriría con la velocidad si la concentración de ambos reactivos se triplicara?

14.32 La reacción entre el bromuro de etilo (C_2H_5Br) y el ion hidróxido en alcohol etílico a 330 K, $C_2H_5Br(alc) + OH^-(alc) \longrightarrow C_2H_5OH(l) + Br^-(alc)$, es de primer orden con respecto al bromuro de etilo y con respecto al ion hidróxido. Cuando $[C_2H_5Br]$ es 0.0477 *M* y $[OH^-]$ es 0.100 *M*, la velocidad de desaparición del bromuro de etilo es de 1.7×10^{-7} *M*/s. ***a***) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? ***b***) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad? ***c***) ¿Cómo cambiaría la velocidad de desaparición del bromuro de etilo si la disolución se diluyera al agregar un volumen igual de alcohol etílico puro a la disolución?

14.33 El ion yoduro reacciona con ion hipoclorito (el ingrediente activo en los blanqueadores con cloro) de la siguiente manera: $OCl^- + I^- \longrightarrow OI^- + Cl^-$. Esta reacción rápida produce los siguientes datos en relación con la velocidad:

$[OCl^-]$ (*M*)	$[I^-]$ (*M*)	Velocidad inicial (*M*/s)
1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.36×10^{-4}
3.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	2.72×10^{-4}
1.5×10^{-3}	3.0×10^{-3}	2.72×10^{-4}

a) Escriba la ley de velocidad para esta reacción. ***b***) Calcule la constante de velocidad con unidades adecuadas. ***c***) Determine la velocidad cuando $[OCl^-] = 2.0 \times 10^{-3}$ *M* y $[I^-] = 5.0 \times 10^{-4}$ *M*.

14.34 Se estudió la reacción $2\,ClO_2(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow ClO_3^-(ac) + ClO_2^-(ac) + H_2O(l)$ con los siguientes resultados:

Experimento	$[ClO_2]$ (*M*)	$[OH^-]$ (*M*)	Velocidad inicial (*M*/s)
1	0.060	0.030	0.0248
2	0.020	0.030	0.00276
3	0.020	0.090	0.00828

a) Determine la ley de velocidad para la reacción. ***b***) Calcule la constante de velocidad con unidades adecuadas. ***c***) Obtenga la velocidad cuando $[ClO_2] = 0.100$ *M* y $[OH^-] = 0.050$ *M*.

14.35 Se midieron los siguientes datos para la reacción $BF_3(g) + NH_3(g) \longrightarrow F_3BNH_3(g)$:

Experimento	$[BF_3]$ (*M*)	$[NH_3]$ (*M*)	Velocidad inicial (*M*/s)
1	0.250	0.250	0.2130
2	0.250	0.125	0.1065
3	0.200	0.100	0.0682
4	0.350	0.100	0.1193
5	0.175	0.100	0.0596

a) ¿Cuál es la ley de velocidad para la reacción? ***b***) ¿Cuál es el orden de reacción general? ***c***) Calcule la constante de velocidad con unidades adecuadas. ***d***) ¿Cuál es la velocidad cuando $[BF_3] = 0.100$ *M* y $[NH_3] = 0.500$ *M*?

14.36 Se recabaron los siguientes datos en relación con la velocidad de desaparición del NO en la reacción $2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$:

Experimento	[NO] (*M*)	$[O_2]$ (*M*)	Velocidad inicial (*M*/s)
1	0.0126	0.0125	1.41×10^{-2}
2	0.0252	0.0125	5.64×10^{-2}
3	0.0252	0.0250	1.13×10^{-1}

a) ¿Cuál es la ley de velocidad para la reacción? ***b***) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad? ***c***) ¿Cuál es el valor promedio de la constante de velocidad calculado a partir de los tres conjuntos de datos? ***d***) ¿Cuál es la velocidad de desaparición del NO cuando [NO] = 0.0750 *M* y $[O_2] = 0.0100$ *M*? ***e***) ¿Cuál es la velocidad de desaparición del O_2 en las concentraciones dadas en el inciso *d*)?

[14.37] Considere la reacción en fase gaseosa entre el óxido nítrico y el bromo a 273 °C: $2\,NO(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,NOBr(g)$. Se obtuvieron los siguientes datos para la velocidad inicial de aparición del NOBr:

Experimento	[NO] (*M*)	$[Br_2]$ (*M*)	Velocidad inicial (*M*/s)
1	0.10	0.20	24
2	0.25	0.20	150
3	0.10	0.50	60
4	0.35	0.50	735

a) Determine la ley de velocidad. ***b***) Calcule el valor promedio de la constante de velocidad para la aparición del NOBr a partir de los cuatro conjuntos de datos. ***c***) ¿Cómo se relaciona la velocidad de aparición del NOBr con la velocidad de desaparición del Br_2? ***d***) ¿Cuál es la velocidad de desaparición del Br_2 cuando [NO] = 0.075 *M* y $[Br_2] = 0.25$ *M*?

[14.38] Considere la reacción del ion persulfato con ion yoduro (I^-) en una disolución acuosa:

$$S_2O_8^{2-}(ac) + 3\,I^-(ac) \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(ac) + I_3^-(ac)$$

A una temperatura en particular, la velocidad de desaparición del varía con las concentraciones de los reactivos en la siguiente manera:

Experimento	$[S_2O_8^{2-}]$ (*M*)	$[I^-]$ (*M*)	Velocidad inicial (*M*/s)
1	0.018	0.036	2.6×10^{-6}
2	0.027	0.036	3.9×10^{-6}
3	0.036	0.054	7.8×10^{-6}
4	0.050	0.072	1.4×10^{-5}

a) Determine la ley de velocidad para la reacción y establezca las unidades de la constante de velocidad. ***b***) ¿Cuál es el valor promedio de la constante de velocidad para la desaparición del con base en los cuatro conjuntos de datos? ***c***) ¿Cómo está relacionada la velocidad de desaparición del con la velocidad de desaparición del I^-? ***d***) ¿Cuál es la velocidad de desaparición del I^- cuando $[S_2O_8^{2-}] = 0.025$ *M* y $[I^-] = 0.050$ *M*?

CAMBIO DE CONCENTRACIÓN CON EL TIEMPO (sección 14.4)

14.39 *a*) Defina los siguientes símbolos que se encuentran en las ecuaciones de velocidad para la reacción genérica A $\longrightarrow$ B: $[A]_0$, $t_{1/2}$, $[A]_t$, k. *b*) ¿Qué cantidad, al graficarla contra tiempo, producirá una línea recta para una reacción de primer orden? *c*) ¿Cómo se calcula la constante de velocidad para una reacción de primer orden a partir de la gráfica elaborada en el inciso *b*)?

14.40 *a*) Para una reacción de segundo orden genérica A $\longrightarrow$ B, ¿qué cantidad, al graficarla contra tiempo, generará una línea recta? *b*) ¿Cuál es la pendiente de la línea recta del inciso *a*)? *c*) ¿En qué difieren las vidas medias de las reacciones de primero y segundo órdenes?

14.41 Para la reacción genérica A $\longrightarrow$ B que es de orden cero en A, ¿qué se debería graficar para obtener la constante de velocidad?

14.42 Elabore una gráfica para la reacción de primer orden genérica A $\longrightarrow$ B, que tiene la concentración de A en el eje vertical y el tiempo como eje horizontal. *a*) ¿Esta gráfica es lineal? Explique. *b*) En la gráfica indique la vida media de la reacción.

14.43 *a*) La descomposición en fase gaseosa del SO_2Cl_2, $SO_2Cl_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$, es de primer orden con respecto al SO_2Cl_2. A 600 K la vida media de este proceso es 2.3×10^5 s. ¿Cuál es la constante de velocidad a esta temperatura? *b*) A 320 °C la constante de velocidad es de $2.2 \times 10^{-5} s^{-1}$. ¿Cuál es la vida media a esta temperatura?

14.44 El yodo molecular, $I_2(g)$, se disocia en átomos de yodo a 625 K con una constante de velocidad de primer orden de $0.271\ s^{-1}$. *a*) ¿Cuál es la vida media de esta reacción? *b*) Si comienza con 0.050 *M* de I_2 a esta temperatura, ¿cuánto quedará después de 5.12 s suponiendo que los átomos de yodo no se combinan de nuevo para formar I_2?

14.45 Como se describió en el ejercicio 14.43, la descomposición del cloruro de sulfurilo (SO_2Cl_2) es un proceso de primer orden. La constante de velocidad para la descomposición a 660 K es $4.5 \times 10^{-2}\ s^{-1}$. *a*) Si comenzamos con SO_2Cl_2 a una presión inicial de 450 torr, ¿cuál es la presión de esta sustancia después de 60 s? *b*) ¿En qué tiempo la presión del SO_2Cl_2 declinará a un décimo de su valor inicial?

14.46 La constante de velocidad de primer orden para la descomposición de N_2O_5, $2\,N_2O_5(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$, a 70 °C es $6.82 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. Suponga que se inicia con 0.0250 moles de $N_2O_5(g)$ en un volumen de 2.0 L. *a*) ¿Cuántos moles de N_2O_5 quedarán después de 5 min? *b*) ¿Cuántos minutos tomará para que la cantidad de N_2O_5 se reduzca a 0.010 moles? *c*) ¿Cuál es la vida media de N_2O_5 a 70 °C?

14.47 La reacción

$$SO_2Cl_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$$

es de primer orden en SO_2Cl_2. Empleando los siguientes datos cinéticos, determine la magnitud de la constante de velocidad de primer orden:

Tiempo (s)	Presión SO_2Cl_2 (atm)
0	1.000
2,500	0.947
5,000	0.895
7,500	0.848
10,000	0.803

14.48 De los datos que aparecen a continuación para la isomerización de primer orden en fase gaseosa de CH_3NC a 215 °C, calcule la constante de velocidad de primer orden y la vida media de la reacción:

Tiempo (s)	Presión CH_3NC (torr)
0	502
2,000	335
5,000	180
8,000	95.5
12,000	41.7
15,000	22.4

14.49 Considere los datos presentados en el ejercicio 14.19. *a*) Mediante el uso de las gráficas adecuadas, determine si la reacción es de primer orden o de segundo. *b*) ¿Cuál es la constante de velocidad para la reacción? *c*) ¿Cuál es la vida media para la reacción?

14.50 Considere los datos presentados en el ejercicio 14.20. *a*) Determine si la reacción es de primer orden o de segundo. *b*) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? *c*) ¿Cuál es la vida media?

14.51 Se estudia la descomposición en fase gaseosa del NO_2, $2\,NO_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) + O_2(g)$, a 383 °C. Se obtienen los siguientes datos:

Tiempo (s)	$[NO_2]$ (*M*)
0.0	0.100
5.0	0.017
10.0	0.0090
15.0	0.0062
20.0	0.0047

a) ¿La reacción es de primer orden o de segundo con respecto a la concentración de NO_2? *b*) ¿Cuál es la constante de velocidad? *c*) Use el método de las velocidades iniciales para obtener el orden para NO_2 y predecir qué velocidades de reacción mediría en el inicio de la reacción para las concentraciones iniciales de 0.200 *M*, 0.100 *M* y 0.050 *M*.

14.52 La sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), también conocida como azúcar de mesa, reacciona en disoluciones ácidas diluidas para formar dos azúcares más simples, la glucosa y la fructosa; ambos tienen la fórmula $C_6H_{12}O_6$. A 23 °C y 0.5 *M* en HCl se obtuvieron los siguientes datos para la desaparición de la sacarosa:

Tiempo (min)	$[C_{12}H_{22}O_{11}]$ (*M*)
0	0.316
39	0.274
80	0.238
140	0.190
210	0.146

a) ¿La reacción es de primer orden o de segundo con respecto a $[C_{12}H_{22}O_{11}]$? *b*) ¿Cuál es la constante de velocidad? *c*) Empleando esta constante de velocidad, calcule la concentración de sacarosa en 39, 80, 140 y 210 min si la concentración inicial fue de 0.316 *M* y la reacción fue de orden cero en la sacarosa.

TEMPERATURA Y VELOCIDAD (sección 14.5)

14.53 ***a***) ¿Qué factores determinan si una colisión entre dos moléculas da lugar a una reacción química? ***b***) De acuerdo con el modelo de colisión, ¿por qué la temperatura afecta el valor de la constante de velocidad? ***c***) En general, ¿la constante de velocidad para una reacción aumenta o disminuye con un incremento en la temperatura de la reacción?

14.54 ***a***) ¿En cuál de las siguientes reacciones esperaría que el factor de orientación fuera el menos importante al generar la reacción $NO + O \longrightarrow NO_2$ o $H + Cl \longrightarrow HCl$? ***b***) ¿Cómo ayuda la teoría cinética molecular a comprender la dependencia de la temperatura en las reacciones químicas?

14.55 Calcule la fracción de los átomos en una muestra de gas argón a 400 K que tiene una energía de 10.0 kJ o mayor.

14.56 ***a***) La energía de activación para la isomerización del metil isonitrilo (figura 14.7) es de 160 kJ/mol. Calcule la fracción de las moléculas de metil isonitrilo que tienen una energía de 160.0 kJ o mayor que 500 K. ***b***) Calcule esta fracción para una temperatura de 520 K. ¿Cuál es la proporción de la fracción a 520 K a la de 500 K?

14.57 La reacción en fase gaseosa $Cl(g) + HBr(g) \longrightarrow HCl(g) + Br(g)$ tiene un cambio de entalpía general de –66 kJ. La energía de activación para la reacción es de 7 kJ. ***a***) Esquematice el perfil de energía para la reacción e identifique E_a y ΔE. ***b***) ¿Cuál es la energía de activación para la reacción inversa?

14.58 Para el proceso elemental $N_2O_5(g) \longrightarrow NO_2(g) + NO_3(g)$ la energía de activación (E_a) y la ΔE general son de 154 kJ/mol y 136 kJ/mol, respectivamente. ***a***) Esquematice el perfil de energía para esta reacción e identifique Ea y ΔE. ***b***) ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?

14.59 Indique si cada enunciado es verdadero o falso. Si es falso, redáctelo nuevamente para que sea verdadero.
a) Si se comparan dos reacciones con factores de colisión similares, la que tenga mayor energía de activación será la más rápida.
b) Una reacción que tiene una constante de velocidad pequeña debe tener un factor de frecuencia pequeño.
c) Al incrementar la temperatura de reacción, aumenta la fracción de colisiones exitosas entre los reactivos.

14.60 Indique si cada enunciado es verdadero o falso. Si es falso, redáctelo nuevamente para que sea verdadero.
a) Si se mide la constante de velocidad para una reacción a diferentes temperaturas, es posible calcular el cambio de entalpía global para la reacción.
b) Las reacciones exotérmicas son más rápidas que las endotérmicas.
c) Si en una reacción se duplica la temperatura, entonces la energía de activación se reduce a la mitad.

14.61 De acuerdo con sus energías de activación y sus cambios de energía, y suponiendo que todos los factores de colisión son iguales, ¿cuál de las siguientes reacciones sería la más rápida y cuál la más lenta? Explique su respuesta.
a) $E_a = 45$ kJ/mol; $\Delta E = -25$ kJ/mol
b) $E_a = 35$ kJ/mol; $\Delta E = -10$ kJ/mol
c) $E_a = 55$ kJ/mol; $\Delta E = 10$ kJ/mol

14.62 ¿Cuál de las reacciones en el ejercicio 14.61 será más rápida en la dirección inversa? ¿Cuál será la más lenta? Explique sus respuestas.

14.63 ***a***) Una reacción de primer orden tiene una constante de velocidad de 2.75×10^{-2} s^{-1} a 20 °C. ¿Cuál es el valor de k a 60 °C si $E_a = 75.5$ kJ/mol?; ***b***) Otra reacción de primer orden también tiene una constante de velocidad de 2.75×10^{-2} s^{-1} a 20 °C. ¿Cuál es el valor de k a 60 °C si $E_a = 125$ kJ/mol? ***c***) ¿Qué suposiciones son necesarias para calcular las respuestas de los incisos *a*) y *b*)?

14.64 Comprender el comportamiento a altas temperaturas de los óxidos de nitrógeno es esencial para controlar la contaminación generada en los motores de los automóviles. La descomposición del óxido nítrico (NO) para obtener N_2 y O_2 es de segundo orden con una constante de velocidad de 0.0796 M^{-1} s^{-1} a 737 °C y 0.0815 M^{-1} s^{-1} a 947 °C. Calcule la energía de activación para la reacción.

14.65 La velocidad de la reacción

$$CH_3COOC_2H_5(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + C_2H_5OH(ac)$$

se midió a distintas temperaturas y se obtuvieron los siguientes datos:

Temperatura (°C)	***k* (M^{-1} s^{-1})**
15	0.0521
25	0.101
35	0.184
45	0.332

Calcule el valor de E_a trazando una gráfica adecuada.

14.66 En la siguiente tabla aparece la dependencia de temperatura de la constante de velocidad para una reacción:

Temperatura (K)	***k* (M^{-1} s^{-1})**
600	0.028
650	0.22
700	1.3
750	6.0
800	23

Calcule E_a y A.

[14.67] La energía de activación de cierta reacción es de 65.7 kJ/mol. ¿Cuántas veces más rápida será la reacción a 50 °C que a 0 °C? Indique las suposiciones necesarias para realizar este cálculo.

[14.68] La siguiente es una cita de un artículo en el número del 18 de agosto de 1998 en *The New York Times* acerca de la degradación de la celulosa y del almidón: "Una caída de 18 grados Fahrenheit [de 77 °F a 59 °F] disminuye la velocidad de la reacción seis veces; una caída de 36 grados [de 77 °F a 41 °F] produce una disminución de 40 veces en la velocidad". ***a***) Calcule las energías de activación para el proceso de degradación con base en las dos estimaciones del efecto de la temperatura en la velocidad. ¿Son consistentes los valores? ***b***) Suponga que el valor de E_a se calcula a partir de la caída de 36 grados y que la velocidad de degradación es de primer orden con una vida media a 25 °C de 2.7 años; calcule la vida media para la caída a una temperatura de -15 °C.

MECANISMOS DE REACCIÓN (sección 14.6)

14.69 ***a***) ¿Qué significa el término *reacción elemental*? ***b***) ¿Cuál es la diferencia entre una reacción elemental *unimolecular* y una *bimolecular*? ***c***) ¿Qué es un *mecanismo de reacción*?

14.70 ***a***) ¿Qué significa el término *molecularidad*? ***b***) ¿Por qué son tan poco comunes las reacciones elementales termoleculares? ***c***) ¿Qué es un *intermediario* en un mecanismo?

14.71 ¿Cuáles son las diferencias entre un intermediario y un estado de transición?

14.72 ¿Qué significa el término *etapa determinante de velocidad*?

14.73 ¿Cuál es la molecularidad en cada una de las siguientes reacciones elementales? Escriba la ley de velocidad para cada una.

a) $Cl_2(g) \longrightarrow 2\,Cl(g)$

b) $OCl^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow HOCl(ac) + OH^-(ac)$

c) $NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl_2(g)$

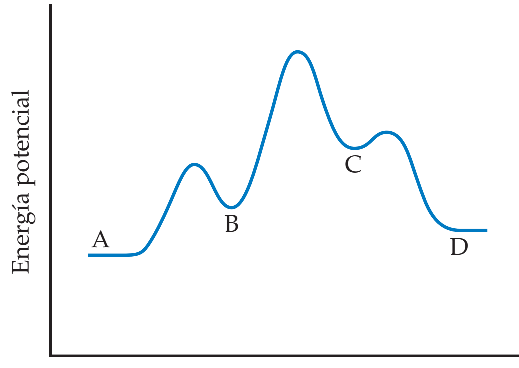
14.74 ¿Cuál es la molecularidad de cada una de las siguientes reacciones elementales? Escriba la ley de velocidad para cada una.

a) $2\,NO(g) \longrightarrow N_2O_2(g)$

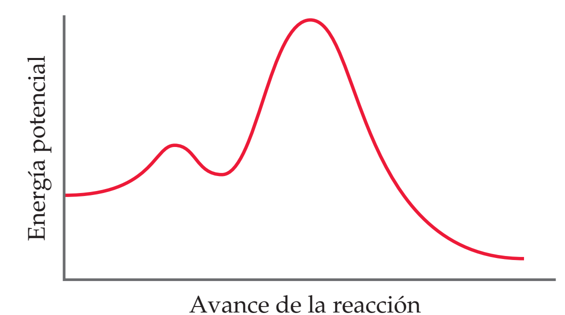
b) $H_2C(-CH_2-)CH_2(g) \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3(g)$ (ciclopropano: H_2C—CH_2 con CH_2 en el vértice)

c) $SO_3(g) \longrightarrow SO_2(g) + O(g)$

14.75 ***a***) Con base en el siguiente perfil de reacción, ¿cuántos intermediarios se forman en la reacción A $\longrightarrow$ D? ***b***) ¿Cuántos estados de transición tiene? ***c***) ¿Cuál etapa es la más rápida? ***d***) ¿La reacción A $\longrightarrow$ D es exotérmica o endotérmica?



14.76 Considere el siguiente perfil de energía.



a) ¿Cuántas reacciones elementales existen en el mecanismo de reacción? ***b***) ¿Cuántos intermediarios se forman en la reacción? ***c***) ¿Cuál etapa es la limitante de la velocidad? ***d***) ¿La reacción general es exotérmica o endotérmica?

14.77 Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción en fase gaseosa de H_2 con ICl:

$$H_2(g) + ICl(g) \longrightarrow HI(g) + HCl(g)$$
$$HI(g) + ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + HCl(g)$$

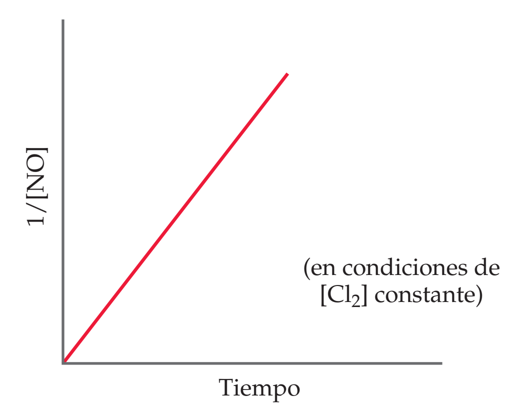
a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción general. ***b***) Identifique cualquier intermediario en el mecanismo. ***c***) Si la primera etapa es lenta y la segunda es rápida, ¿qué ley de velocidad espera observar en la reacción general?

14.78 La descomposición del peróxido de hidrógeno se cataliza por ion yoduro. La reacción catalizada procede mediante un mecanismo de dos etapas:

$$H_2O_2(ac) + I^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + IO^-(ac) \quad \text{(lenta)}$$
$$IO^-(ac) + H_2O_2(ac) \longrightarrow H_2O(l) + O_2(g) + I^-(ac) \quad \text{(rápida)}$$

a) Escriba la ecuación química del proceso general. ***b***) Identifique los intermediarios, si existen, en el mecanismo. ***c***) Suponga que la primera etapa del mecanismo es la determinante de la velocidad y prediga la ley de velocidad para el proceso general.

14.79 Se efectuó la reacción $2\,NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NOCl(g)$ y se obtuvieron los siguientes datos:



¿El siguiente mecanismo es congruente con los datos? Explique.

$$NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl_2(g)$$
$$NOCl_2(g) + NO(g) \longrightarrow 2\,NOCl(g)$$

14.80 Se ha estudiado la oxidación en fase gaseosa del HBr con O_2:

$$4\,HBr(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) + 2\,Br_2(g)$$

Se encuentra que la reacción es de primer orden con respecto al HBr y de primer orden con respecto al O_2. Se propone el siguiente mecanismo:

$$HBr(g) + O_2(g) \longrightarrow HOOBr(g)$$
$$HOOBr(g) + HBr(g) \longrightarrow 2\,HOBr(g)$$
$$HOBr(g) + HBr(g) \longrightarrow H_2O(g) + Br_2(g)$$

a) Confirme que las reacciones elementales se suman para dar la reacción general. ***b***) De acuerdo con la ley de velocidad determinada experimentalmente, ¿qué etapa es la determinante de la velocidad? ***c***) ¿Cuáles son los intermediarios en este mecanismo? ***d***) Si no logra detectar HOBr o HOOBr entre los productos, ¿lo anterior descarta su mecanismo?

CATÁLISIS (sección 14.7)

14.81 ***a***) ¿Qué es un catalizador? ***b***) ¿Cuál es la diferencia entre un catalizador homogéneo y uno heterogéneo? ***c***) ¿Los catalizadores afectan el cambio de entalpía global en una reacción, la energía de activación o ambos?

14.82 ***a***) La mayoría de los catalizadores heterogéneos comerciales son materiales sólidos que se dividen de manera muy fina. ¿Por qué el tamaño de la partícula es importante? ***b***) ¿Qué papel desempeña la adsorción en la acción de un catalizador heterogéneo?

[14.83] Las nanopartículas de platino de diámetro ~2 nm son importantes catalizadores en la oxidación del monóxido de carbono a dióxido de carbono. El platino se cristaliza en un arreglo cúbico centrado en las caras cuyo lado mide 3.924 Å. ***a***) Estime cuántos átomos de platino encajarían en una esfera de 2.0 nm; el volumen de una esfera es $(4/3)\pi r^3$. Recuerde que $1\ \text{Å} = 1 \times 10^{-10}$ m y que $1\ \text{nm} = 1 \times 10^{-9}$ m. ***b***) Calcule cuántos átomos de platino están en la superficie de una esfera de Pt de 2.0 nm, empleando la fórmula del área superficial de una esfera $(4\pi r^2)$ y suponiendo que la "huella" de un átomo de Pt se estima a partir de su diámetro atómico de 2.8 Å. ***c***) Utilizando sus resultados de *a*) y *b*), calcule el porcentaje de átomos de Pt que están en la superficie de una nanopartícula de 2.0 nm. ***d***) Repita estos cálculos para una nanopartícula de platino de 5.0 nm. ***e***) ¿Qué tamaño de nanopartícula esperaría que sea más activo catalíticamente y por qué?

14.84 En disolución, las especies químicas simples como H^+ y OH^- sirven como catalizadores para reacciones. Imagine que es posible medir $[H^+]$ de una disolución que contiene una reacción catalizada por ácidos conforme avanza. Suponga que los reactivos y los productos no son ácidos ni bases. Dibuje el perfil de concentración de $[H^+]$ que se debería medir como una función del tiempo para la reacción, suponiendo $t = 0$ cuando se agrega una gota de ácido a la reacción.

14.85 La oxidación del SO_2 a SO_3 se cataliza mediante NO_2. La reacción procede de la siguiente manera:

$$NO_2(g) + SO_2(g) \longrightarrow NO(g) + SO_3(g)$$
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

a) Demuestre que se pueden sumar las dos reacciones para obtener la oxidación general del SO_2 por el O_2 para dar SO_3. ***b***) ¿Por qué el NO_2 se considera un catalizador y no un intermediario en esta reacción? ***c***) ¿Es este un ejemplo de un catalizador homogéneo o de uno heterogéneo?

14.86 El NO cataliza la descomposición de N_2O, posiblemente mediante el siguiente mecanismo:

$$NO(g) + N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + NO_2(g)$$
$$2\,NO_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) + O_2(g)$$

a) ¿Cuál es la ecuación química para la reacción general? Muestre cómo las dos etapas se pueden sumar para dar la ecuación general. ***b***) ¿Por qué el NO se considera un catalizador y no un intermediario? ***c***) Si los experimentos muestran que durante la descomposición del N_2O, el NO_2 no se acumula en cantidades medibles, ¿esto descarta el mecanismo propuesto? Si considera que no, sugiera qué podría estar sucediendo.

14.87 Muchos catalizadores metálicos, particularmente los metales preciosos, por lo general se depositan como películas delgadas sobre una sustancia con gran área de superficie por unidad de masa, tal como la alúmina (Al_2O_3) o la sílice (SiO_2). ***a***) ¿Por qué esta técnica es una manera eficaz de utilizar el material catalizador comparada con una que usa los metales en polvo? ***b***) ¿Cómo afecta el área de la superficie la velocidad de la reacción?

14.88 ***a***) Si fuera a construir un sistema para verificar la eficacia del convertidor catalítico en los automóviles, ¿qué sustancias buscaría en el escape del vehículo? ***b***) Los convertidores catalíticos de automóvil deben trabajar a temperaturas altas cuando los gases del escape calientes fluyen a través de ellos. ¿De qué manera esto podría ser una ventaja? ¿De qué manera podría ser una desventaja? ***c***) ¿Por qué es importante la velocidad del flujo de los gases del escape sobre un convertidor catalítico?

14.89 Cuando D_2 reacciona con etileno (C_2H_4) en presencia de un catalizador finamente dividido, se forma etano con dos deuterios, $CH_2D—CH_2D$. (El deuterio, D, es un isótopo del hidrógeno de masa 2). Se forma muy poco etano con dos deuterios enlazados a un solo carbono (por ejemplo, $CH_3—CHD_2$). Utilice la secuencia de etapas implicadas en la reacción (figura 14.24) para explicar por qué sucede lo anterior.

14.90 Los catalizadores heterogéneos que realizan reacciones de hidrogenación, como se ilustra en la figura 14.24, son susceptibles al "envenenamiento", el cual cancela su habilidad catalítica. Por lo general, los compuestos de azufre son venenos. Sugiera un mecanismo mediante el cual dichos compuestos pudieran actuar como venenos.

14.91 ***a***) Explique la importancia de las enzimas en los sistemas biológicos. ***b***) ¿Qué transformaciones químicas se catalizan i. por la enzima catalasa, ii. por nitrogenasa? ***c***) Muchas enzimas siguen este mecanismo de reacción genérica, donde E es una enzima, S es el sustrato, ES es el complejo enzima-sustrato (donde el sustrato está ligado al sitio activo de la enzima) y P es el producto:

1. $E + S \rightleftharpoons ES$

2. $ES \longrightarrow E + P$

¿Qué suposiciones se hacen en este modelo con respecto a la velocidad del sustrato enlazado que se transforma químicamente en producto enlazado en el sitio activo?

14.92 Existen literalmente miles de enzimas que funcionan en los sistemas vivos complejos como los seres humanos. ¿Qué propiedades de las enzimas dan origen a su capacidad de distinguir entre un sustrato y otro?

14.93 La enzima anhidrasa carbónica cataliza la reacción $CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HCO_3^-(ac) + H^+(ac)$. En agua, sin la enzima, la reacción procede con una constante de velocidad de $0.039\ s^{-1}$ a 25 °C. En presencia de la enzima en agua, la reacción ocurre con una constante de velocidad de $1.0 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ a 25 °C. Suponga que el factor de colisión es el mismo en ambas situaciones, y calcule la diferencia en energías de activación entre la reacción no catalizada y la reacción catalizada por la enzima.

14.94 La enzima ureasa cataliza la reacción de urea (NH_2CONH_2) con agua para producir dióxido de carbono y amoniaco. En agua, sin la enzima, la reacción ocurre con una constante de velocidad de primer orden de $4.15 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ a 100 °C. En presencia de la enzima en agua, la reacción procede con una constante de velocidad de $3.4 \times 10^{4}\ s^{-1}$ a 21 °C. ***a***) Escriba la ecuación balanceada para la reacción catalizada por la ureasa. ***b***) Suponga que el factor de colisión es el mismo en ambas situaciones, y calcule la diferencia en las energías de activación para la reacción no catalizada y catalizada por la enzima.

[14.95] La energía de activación de una reacción no catalizada es de 95 kJ/mol. La adición de un catalizador disminuye la energía de activación a 55 kJ/mol. Suponiendo que el factor de colisión permanece igual, ¿mediante qué factor el catalizador aumentará la velocidad de la reacción a ***a***) 25 °C, ***b***) 125 °C?

[14.96] Suponga que una importante reacción biológica es muy lenta a la temperatura fisiológica (37 °C) en ausencia de un catalizador. Suponiendo que el factor de colisión permanece igual, ¿en qué medida debe disminuir una enzima la energía de activación de la reacción para lograr que la velocidad de reacción aumente 1×10^5 veces?

EJERCICIOS ADICIONALES

14.97 Explique por qué las leyes de velocidad por lo general no se pueden escribir a partir de ecuaciones balanceadas. ¿En qué circunstancias es posible relacionar la ley de velocidad directamente con la ecuación balanceada en una reacción?

14.98 El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un contaminante común y problemático en las aguas residuales industriales. Una manera de eliminarlo es tratar el agua con cloro mediante la siguiente reacción:

$$H_2S(ac) + Cl_2(ac) \longrightarrow S(s) + 2\,H^+(ac) + 2\,Cl^-(ac)$$

La velocidad de esta reacción es de primer orden con respecto a cada reactivo. La constante de velocidad para la desaparición del H_2S a 28 °C es de $3.5 \times 10^{-2}\ M^{-1}\ s^{-1}$. Si en un tiempo dado, la concentración de H_2S es de $2.0 \times 10^{-4}\ M$ y la del Cl_2 es de 0.025 M, ¿cuál es la velocidad de formación del Cl^-?

14.99 La reacción $2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$ es de segundo orden con respecto a NO y de primer orden con respecto a O_2. Cuando [NO] = 0.040 M y $[O_2]$ = 0.035 M, la velocidad de desaparición observada del NO es de $9.3 \times 10^{-5}\ M/s$. ***a)*** ¿Cuál es la velocidad de desaparición del O_2 en ese instante? ***b)*** ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? ***c)*** ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad? ***d)*** ¿Qué sucedería con la velocidad si la concentración de NO se incrementara por un factor de 1.8?

14.100 Considere la siguiente reacción entre el cloruro de mercurio (II) y el ion oxalato:

$$2\,HgCl_2(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow 2\,Cl^-(ac) + 2\,CO_2(g) + Hg_2Cl_2(s)$$

Se determinó la velocidad inicial de esta reacción para varias concentraciones de $HgCl_2$ y de $C_2O_4^{2-}$, y se obtuvieron los siguientes datos para la velocidad de desaparición del $C_2O_4^{2-}$:

Experimento	$[HgCl_2]$ (M)	$[C_2O_4^{2-}]$ (M)	Velocidad(M/s)
1	0.164	0.15	3.2×10^{-5}
2	0.164	0.45	2.9×10^{-4}
3	0.082	0.45	1.4×10^{-4}
4	0.246	0.15	4.8×10^{-5}

a) ¿Cuál es la ley de velocidad para esta reacción? ***b)*** ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad con unidades adecuadas? ***c)*** ¿Cuál es la velocidad de reacción cuando la concentración inicial de $HgCl_2$ es de 0.100 M y la del $(C_2O_4^{2-})$ es de 0.25 M, si la temperatura es la misma que la utilizada para obtener los datos mostrados?

14.101 La reacción $2\,NO_2 \longrightarrow 2\,NO + O_2$ tiene una constante de velocidad de $k = 0.63\ M^{-1}\ s^{-1}$. De acuerdo con las unidades para k, ¿la reacción es de primer orden o de segundo con respecto al NO_2? Si la concentración inicial de NO_2 es de 0.100 M, ¿cómo determinaría cuánto tiempo tomará para que la concentración disminuya a 0.025 M?

14.102 Considere dos reacciones. La reacción (1) tiene una vida media constante, mientras que la reacción (2) tiene una vida media que aumenta a medida que la reacción avanza. ¿Qué concluye con respecto a las leyes de velocidad de estas reacciones a partir de las observaciones?

[14.103] Cuando los químicos realizan experimentos cinéticos, la regla general es permitir que la reacción proceda durante 4 vidas medias. ***a)*** Explique cómo sería posible decir que la reacción ocurrió durante 4 vidas medias. ***b)*** Suponga que a una reacción A ⟶ B le lleva 6 días efectuar 4 vidas medias y que es de primer orden en A. Sin embargo, cuando en su laboratorio se realiza esta reacción por primera vez, no se percatan de la duración de la reacción y dejan de tomar datos cinéticos, monitoreando la pérdida de A, después de solo 2 horas. En el laboratorio se concluye que la reacción es de orden cero en A con base en los datos. Realice una gráfica de [A] contra tiempo para convencer al personal del laboratorio de que es necesario dedicar varios días para obtener la ley adecuada de velocidad para la reacción.

14.104 ***a)*** La reacción $H_2O_2(ac) \longrightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}\,O_2(g)$ es de primer orden. Cerca de la temperatura ambiente, la constante de velocidad es igual a $7.0 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. Calcule la vida media a esta temperatura. ***b)*** A 415 °C, el $(CH_2)_2O$ se descompone en la fase gaseosa, $(CH_2)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$. Si la reacción es de primer orden con una vida media de 56.3 min a esta temperatura, calcule la constante de velocidad en s^{-1}.

14.105 El americio-241 se utiliza para los detectores de humo. Tiene una constante de velocidad de decaimiento radiactivo de $k = 1.6 \times 10^{-3}$ año^{-1}. Por otra parte, el yodo-125, que se utiliza para evaluar el funcionamiento de la tiroides, tiene una constante de velocidad de decaimiento radiactivo de $k = 0.011$ día^{-1}. ***a)*** ¿Cuáles son las vidas medias de estos dos isótopos? ***b)*** ¿Cuál de ellos decae a una velocidad mayor? ***c)*** ¿Cuánto quedará de una muestra de 1.00 mg de cualquiera de los isótopos después de tres vidas medias? ***d)*** ¿Cuánto quedará de una muestra de 1.00 mg de cada isótopo después de 4 días?

14.106 La urea (NH_2CONH_2) es el producto final del metabolismo de proteínas en los animales. La descomposición de la urea en HCl a 0.1 M ocurre de acuerdo con la reacción

$$NH_2CONH_2(ac) + H^+(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NH_4^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

La reacción es de primer orden respecto a la urea y de primer orden general. Cuando la $[NH_2CONH_2]$ = 0.200 M, la velocidad a 61.05 °C es de $8.56 \times 10^{-5}\ M/s$. ***a)*** ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k? ***b)*** ¿Cuál es la concentración de la urea en esta disolución después de 4.00×10^3 s si la concentración inicial es de 0.500 M? ***c)*** ¿Cuál es la vida media para esta reacción a 61.05 °C?

14.107 Se sigue la velocidad de una reacción de primer orden mediante espectroscopia, monitoreando la absorción de un reactivo teñido a 520 nm. La reacción ocurre en una celda muestra de 1.00 cm, y la única especie colorida en la reacción tiene una constante de extinción de $5.60 \times 10^3\ cm^{-1}\ M^{-1}$ a 520 nm. ***a)*** Calcule la concentración inicial del reactivo colorido si la absorbancia es de 0.605 al principio de la reacción. ***b)*** La absorbancia disminuye a 0.250 en 30.0 min. Determine la constante de velocidad en unidades de s^{-1}. ***c)*** Calcule la vida media de la reacción. ***d)*** ¿Cuánto tiempo tarda en disminuir la absorbancia a 0.100?

[14.108] Un compuesto colorante se descompone para dar un producto incoloro. El tinte original absorbe en 608 nm y tiene un coeficiente de extinción de $4.7 \times 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ en esa longitud de onda. Se efectúa la reacción de descomposición en un recipiente de 1 cm en un espectrómetro y se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo (min)	Absorbancia a 608 nm
0	1.254
30	0.941
60	0.752
90	0.672
120	0.545

A partir de estos datos, determine la ley de velocidad para la reacción "tinte $\longrightarrow$ producto" y obtenga la contante de velocidad.

14.109 El ciclopentadieno (C_5H_6) reacciona consigo mismo para formar diciclopentadieno ($C_{10}H_{12}$). Se observó una disolución de 0.0400 *M* de C_5H_6 como una función del tiempo a medida que ocurría el avance de la reacción $2\ C_5H_6 \longrightarrow C_{10}H_{12}$. Se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo (s)	$[C_5H_6]$ (*M*)
0.0	0.0400
50.0	0.0300
100.0	0.0240
150.0	0.0200
200.0	0.0174

Grafique $[C_5H_6]$ contra tiempo, ln $[C_5H_6]$ contra tiempo y $1/[C_5H_6]$ contra tiempo. ¿Cuál es el orden de la reacción? ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?

14.110 ***a)*** Dos reacciones tienen valores idénticos para E_a. ¿Asegura esto que las reacciones tendrán la misma constante de velocidad si se llevan a cabo a la misma temperatura? Explique. ***b)*** Dos reacciones similares tienen la misma constante de velocidad a 25 °C, pero a 35 °C una de las reacciones tiene una constante de velocidad mayor que la otra. Explique dichas observaciones.

14.111 La constante de velocidad de primer orden para la reacción de un compuesto orgánico en particular con agua varía con la temperatura de la siguiente manera:

Temperatura (K)	Constante de velocidad (s^{-1})
300	3.2×10^{-11}
320	1.0×10^{-9}
340	3.0×10^{-8}
355	2.4×10^{-7}

A partir de estos datos, calcule la energía de activación en unidades de kJ/mol.

14.112 Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción de NO con H_2 para formar N_2O y H_2O:

$$NO(g) + NO(g) \longrightarrow N_2O_2(g)$$
$$N_2O_2(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$$

a) Muestre que las reacciones elementales del mecanismo propuesto se agregan con la finalidad de obtener una ecuación balanceada para la reacción. ***b)*** Escriba una ley de velocidad para cada reacción elemental en el mecanismo. ***c)*** Identifique cualquier intermediario en el mecanismo. ***d)*** La ley de velocidad observada es velocidad $= k[NO]^2[H_2]$. Si el mecanismo propuesto es correcto, ¿qué se concluye con respecto a las velocidades relativas de la primera y de la segunda reacción?

14.113 El ozono en la atmósfera superior se destruye mediante el siguiente mecanismo de dos etapas:

$$Cl(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g)$$
$$ClO(g) + O(g) \longrightarrow Cl(g) + O_2(g)$$

a) ¿Cuál es la ecuación general de este proceso? ***b)*** ¿Cuál es el catalizador en la reacción? ¿Cómo lo sabe? ***c)*** ¿Cuál es el intermediario de la reacción? ¿Cómo lo distingue del catalizador?

14.114 Con base en la figura 14.23, dibuje el perfil de energía para la descomposición no catalizada del peróxido de hidrógeno por el ion bromuro. ***a)*** Indique la curva con las energías de activación para las reacciones [14.30] y [14.31]. **b)** Observe en la figura 14.22 que cuando se agrega $Br^-(ac)$ de manera inicial, se acumula alguna cantidad de Br_2 durante la reacción, y la disolución se torna de color café. ¿Qué nos indica esto con respecto a las velocidades relativas de las reacciones representadas por las ecuaciones 14.30 y 14.31?

[14.115] Se propone el siguiente mecanismo para la reacción en fase gaseosa del cloroformo ($CHCl_3$) y cloro:

Etapa 1: $Cl_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\ Cl(g)$ (rápida)

Etapa 2: $Cl(g) + CHCl_3(g) \xrightarrow{k_2} HCl(g) + CCl_3(g)$ (lenta)

Etapa 3: $Cl(g) + CCl_3(g) \xrightarrow{k_3} CCl_4$ (rápida)

a) ¿Cuál es la reacción general? ***b)*** ¿Cuáles son los intermediarios del mecanismo? ***c)*** ¿Cuál es la molecularidad de cada una de las reacciones elementales? ***d)*** ¿Cuál es la etapa determinante de la velocidad? ***e)*** ¿Cuál es la ley de velocidad predicha por este mecanismo? (*Sugerencia:* El orden de reacción general no es un entero).

[14.116] En una disolución en hidrocarburo, el compuesto de oro $(CH_3)_3AuPH_3$ se descompone en etano (C_2H_6) y en un compuesto de oro diferente, $(CH_3)AuPH_3$. Se propone el siguiente mecanismo para la descomposición del $(CH_3)_3AuPH_3$:

Etapa 1: $(CH_3)_3\ AuPH_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (CH_3)_3Au + PH_3$ (rápida)

Etapa 2: $(CH_3)_3\ Au \xrightarrow{k_2} C_2H_6 + (CH_3)Au$ (lenta)

Etapa 3: $(CH_3)Au + PH_3 \xrightarrow{k_3} (CH_3)AuPH_3$ (rápida)

a) ¿Cuál es la reacción general? ***b)*** ¿Cuáles son los intermediarios del mecanismo? ***c)*** ¿Cuál es la molecularidad de cada una de las etapas elementales? ***d)*** ¿Cuál es la etapa determinante de la velocidad? ***e)*** ¿Cuál es la ley de velocidad predicha por este mecanismo? ***f)*** ¿Cuál sería el efecto sobre la velocidad de la reacción si se agrega PH_3 a la disolución de $(CH_3)_3AuPH_3$?

14.117 Una de las muchas enzimas notables en el cuerpo humano es la anhidrasa carbónica, la cual cataliza la conversión de dióxido de carbono y agua con ion bicarbonato y protones. Si no fuera por esta enzima, el cuerpo no podría eliminar con

la velocidad suficiente el CO_2 acumulado en el metabolismo celular. La enzima cataliza la deshidratación (liberación en el aire) de hasta 10^7 moléculas de CO_2 por segundo. ¿Cuáles componentes de esta descripción corresponden a los términos *enzima*, *sustrato* y *número de recambio*?

14.118 Con frecuencia las enzimas realizan el siguiente mecanismo de dos etapas:

$$E + S \rightleftharpoons ES \quad \text{(rápida)}$$
$$ES \longrightarrow E + P \quad \text{(lenta)}$$

donde E = enzima, S = sustrato, ES = complejo enzima sustrato y P = producto.

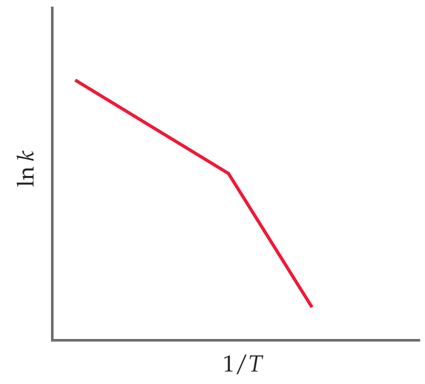
a) Si una enzima sigue este mecanismo, ¿qué ley de velocidad se espera para la reacción? ***b***) A las moléculas que pueden ligarse al sitio activo de una enzima, pero sin convertirse en producto, se les llama *inhibidores enzimáticos*. Escriba una etapa elemental adicional para agregarla al mecanismo precedente y así explicar la reacción de E con I, un inhibidor.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

14.119 El pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) se descompone en cloroformo como un disolvente para formar NO_2 y O_2. La descomposición es de primer orden con una constante de velocidad a 45 °C de 1.0×10^{-5} s^{-1}. Calcule la presión parcial del O_2 producido a partir de 1.00 L de disolución de 0.600 *M* de N_2O_5 a 45 °C en un periodo de 20.0 h, si el gas se recolecta en un contenedor de 10.0 L. (Suponga que los productos no se disuelven en el cloroformo).

[14.120] La reacción entre el yoduro de etilo y el ion hidróxido en una disolución de etanol (C_2H_5OH), $C_2H_5I(alc) + OH^-(alc) \longrightarrow C_2H_5OH(l) + I^-(alc)$, tiene una energía de activación de 86.8 kJ/mol y un factor de frecuencia de 2.10×10^{11} M^{-1} s^{-1}. ***a***) Prediga la constante de velocidad para la reacción a 35 °C. ***b***) Una disolución de KOH en etanol se prepara disolviendo 0.335 g de KOH en etanol para formar 250.0 mL de disolución. De igual forma, 1.453 g de C_2H_5I se disuelven en etanol para formar 250.0 mL de disolución. Se mezclan volúmenes iguales de las dos disoluciones. Suponiendo que la reacción es de primer orden para cada reactivo, ¿cuál es la velocidad inicial a 35 °C? ***c***) ¿Cuál es el reactivo limitante en la reacción, suponiendo que la reacción se completa? ***d***) Suponiendo que el factor de frecuencia y la energía de activación no cambian como funciones de la temperatura, calcule la constante de velocidad para la reacción a 50 °C.

[14.121] Se obtienen datos cinéticos para una reacción en un conjunto de distintas temperaturas. Se dibuja ln *k* contra 1/*T* y se obtiene la siguiente gráfica:



Proponga una interpretación a nivel molecular de estos datos poco usuales.

14.122 La reacción en fase gaseosa de NO con F_2 para formar NOF y F tiene una energía de activación de $E_a = 6.3$ kJ/mol y un factor de frecuencia de $A = 6.0 \times 10^8$ M^{-1} s^{-1}. Se cree que la reacción es bimolecular:

$$NO(g) + F_2(g) \longrightarrow NOF(g) + F(g)$$

a) Calcule la constante de velocidad a 100 °C. ***b***) Represente las estructuras de Lewis para las moléculas de NO y NOF, considerando que la fórmula química del NOF es engañosa debido a que el átomo de nitrógeno es en realidad el átomo central en la molécula. ***c***) Prediga la estructura para la molécula de NOF. ***d***) Dibuje un posible estado de transición para la formación de NOF, utilizando líneas punteadas para indicar los enlaces débiles que se comienzan a formar. ***e***) Sugiera una razón para la energía de activación baja de la reacción.

14.123 En el ejercicio 14.80 aparece el mecanismo para la oxidación de HBr por O_2 para formar $2H_2O$ y Br_2. ***a***) Calcule el cambio de entalpía estándar general para el proceso de reacción. ***b***) El HBr no reacciona con O_2 a una velocidad medible a temperatura ambiente y en condiciones ordinarias. ¿Qué infiere con respecto a lo anterior acerca de la magnitud de la energía de activación para la etapa determinante de la velocidad? ***c***) Represente una estructura de Lewis factible para el intermediario HOOBr. ¿A qué compuesto común de hidrógeno y oxígeno se parece?

[14.124] La velocidad de muchas reacciones atmosféricas se acelera debido a la absorción de luz por uno de los reactivos. Por ejemplo, considere la reacción entre el metano y el cloro para producir cloruro de metilo y cloruro de hidrógeno:

Reacción 1: $CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$

Esta reacción es muy lenta en ausencia de luz. Sin embargo, el $Cl_2(g)$ puede absorber luz para formar átomos de Cl:

Reacción 2: $Cl_2(g) + h\nu \longrightarrow 2\,Cl(g)$

Una vez que se generan los átomos de Cl, catalizan la reacción de CH_4 con Cl_2, de acuerdo con el siguiente mecanismo propuesto:

Reacción 3: $CH_4(g) + Cl(g) \longrightarrow CH_3(g) + HCl(g)$

Reacción 4: $CH_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + Cl(g)$

En la siguiente tabla se presentan los cambios de entalpía y las energías de activación para estas dos reacciones:

Reacción	ΔH° (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
3	+4	17
4	−109	4

a) Mediante el uso de la entalpía de enlace para el Cl_2 (tabla 8.4), determine la longitud de onda más grande de luz que tenga la energía suficiente para provocar que ocurra la reacción 2. ¿En cuál región del espectro electromagnético se encuentra esta luz? ***b***) Mediante el uso de los datos aquí tabulados, dibuje un perfil de energía cuantitativo para la reacción catalizada representada por las reacciones 3 y 4. ***c***) Mediante el uso de entalpías de enlace, estime dónde se deberían colocar los reactivos $CH_4(g) + Cl_2(g)$ dentro de su diagrama del inciso *b*). Utilice este resultado con la finalidad de estimar el valor de E_a para la reacción $CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3(g) + HCl(g) + Cl(g)$. ***d***) Las especies $Cl(g)$ y $CH_3(g)$ en las reacciones 3 y 4 son radicales, es decir, átomos o moléculas con electrones no apareados. Represente la estructura de Lewis de CH_3 y compruebe que sea un radical libre. ***e***) La secuencia de las reacciones 3 y 4 comprende un mecanismo de cadena de radicales. ¿Por qué cree que se le llama “reacción en cadena”? Proponga una reacción que termine con la reacción en cadena.

[**14.125**] Muchas aminas primarias, RNH_2, donde R es un fragmento que contiene carbono, como CH_3, CH_3CH_2, y así sucesivamente, experimentan reacciones cuyo estado de transición es tetraédrico. ***a***) Dibuje un esquema orbital híbrido para visualizar el enlace en el nitrógeno en una amina primaria (utilice justo un átomo de C para “R”). ***b***) ¿Qué tipo de reactivo con una amina primaria produce un intermediario tetraédrico?

[**14.126**] El NO_x en los gases de escape del automóvil incluye especies como NO y NO_2. Los catalizadores que convierten estas especies a N_2 son deseables para reducir la contaminación ambiental. ***a***) Dibuje las estructuras de Lewis y RPECV del NO, NO_2 y N_2. ***b***) Consulte la tabla 8.4 y observe las energías de los enlaces en estas moléculas. ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentran estas energías? ***c***) Diseñe un experimento espectroscópico para monitorear la conversión de NO_x en N_2, describiendo qué longitudes de onda de luz se necesitaron monitorear como funciones del tiempo.

A CONTINUACIÓN...

15.1 CONCEPTO DE EQUILIBRIO
Comenzaremos por examinar las reacciones reversibles y el concepto de equilibrio.

15.2 CONSTANTE DE EQUILIBRIO
Definiremos la *constante de equilibrio* con base en las velocidades de reacciones directas e inversas, y aprenderemos cómo escribir *expresiones de la constante de equilibrio* para reacciones homogéneas.

15.3 INTERPRETAR Y TRABAJAR CON LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO
Aprenderemos a interpretar la magnitud de una constante de equilibrio y cómo su valor depende de la manera en que se expresa la correspondiente ecuación química.

15.4 EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS
En esta sección aprenderemos a escribir expresiones de la constante de equilibrio para reacciones heterogéneas.



TRÁFICO QUE ENTRA Y SALE DE una ciudad.

15.5 CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO
Veremos que es posible calcular el valor de una constante de equilibrio a partir de las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos.

15.6 APLICACIONES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO
También veremos que es posible utilizar las constantes de equilibrio para predecir las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos, y para determinar el sentido en el que debe avanzar una mezcla de reacción para alcanzar al equilibrio.

15.7 PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER
Analizaremos el *principio de Le Châtelier*, el cual predice cómo responde un sistema en equilibrio a los cambios de concentración, volumen, presión y temperatura.

EQULIBRIO QUÍMICO

ESTAR EN EQUILIBRIO SIGNIFICA estar en un estado de balance. El juego de la cuerda de la que se tira de ambos lados con igual fuerza hasta que esta deja de moverse es un ejemplo de equilibrio *estático*, ya que el objeto (en este caso, la cuerda) está en reposo. El equilibrio también puede ser *dinámico*, como se ilustra en la fotografía que inicia este capítulo, la cual muestra automóviles que viajan en ambos sentidos sobre un puente que sirve como ruta de entrada a una ciudad. Si la velocidad a la que los automóviles abandonan la ciudad es igual a la velocidad con la que entran, los dos procesos opuestos están en balance, y el número neto de automóviles en la ciudad es constante.

Ya hemos encontrado diversos casos de equilibrio dinámico. Por ejemplo, el vapor sobre un líquido en un recipiente cerrado está en equilibrio con la fase líquida (Sección 11.5), lo cual significa que la velocidad a la que las moléculas escapan del líquido hacia la fase gaseosa es igual a la velocidad con que las moléculas de la fase gaseosa se vuelven parte del líquido. De manera similar, en una disolución saturada de cloruro de sodio en contacto con cloruro de sodio no disuelto, el sólido se encuentra en equilibrio con los iones dispersos en el agua. (Sección 13.2) La velocidad a la que los iones salen de la superficie sólida es igual a la velocidad con la que otros iones se eliminan del líquido para formar parte del sólido.

En este capítulo consideraremos otros equilibrios dinámicos en reacciones químicas. El **equilibrio químico** *se presenta cuando reacciones opuestas ocurren con velocidades iguales*: la velocidad a la que se forman los productos a partir de los reactivos es igual a la velocidad a la que se forman los reactivos a partir de los productos. Como resultado, las concentraciones

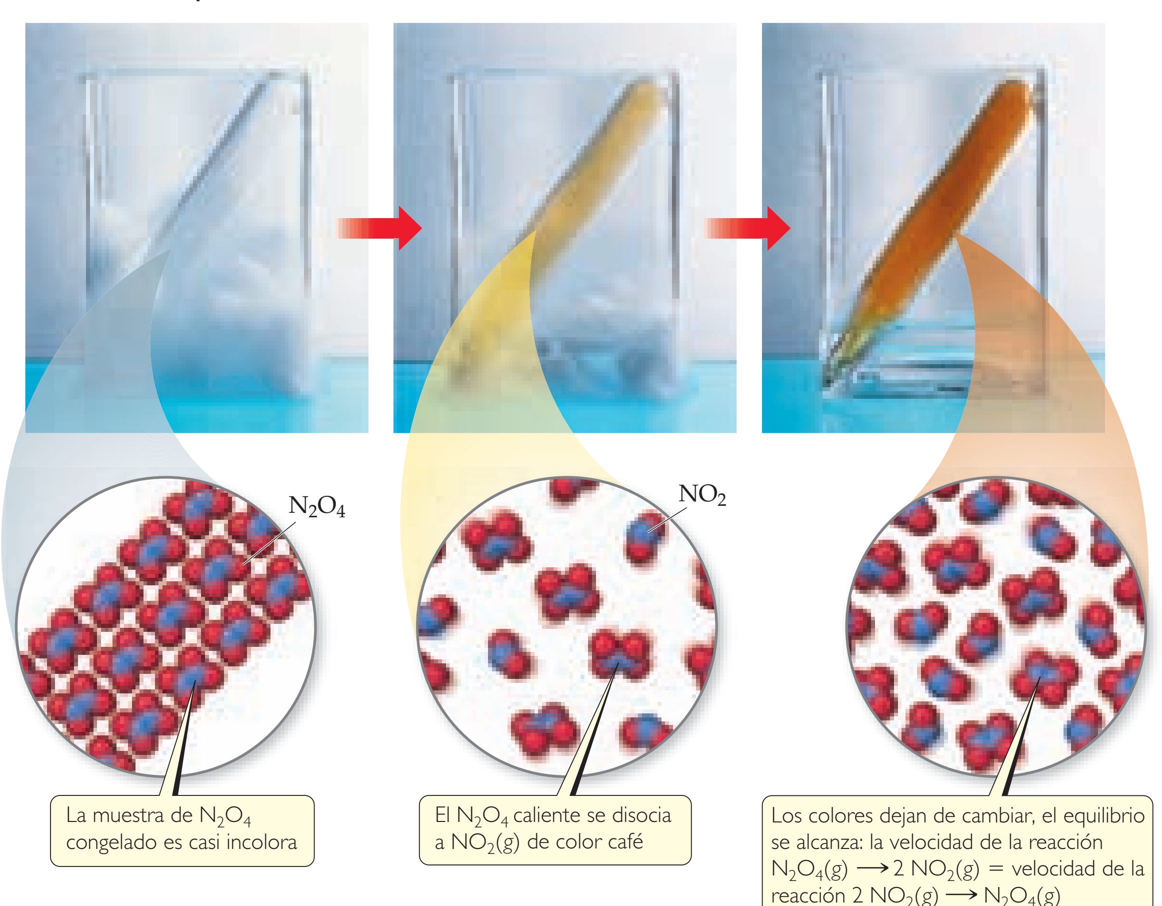
dejan de cambiar, haciendo que la reacción parezca estar detenida. Los equilibrios químicos están implicados en múltiples fenómenos naturales y desempeñan importantes papeles en muchos procesos industriales. En este y en los próximos dos capítulos, se analizará con cierto detalle el equilibrio químico. Posteriormente, en el capítulo 19, se explicará cómo relacionar los equilibrios químicos con la termodinámica. Aquí aprenderemos a expresar el estado de equilibrio de una reacción en términos cuantitativos y a estudiar los factores que determinan las concentraciones relativas de los reactivos y productos en las mezclas equilibradas.

15.1 | CONCEPTO DE EQUILIBRIO

Analicemos una reacción química sencilla para ver cómo alcanza un *estado de equilibrio*, una mezcla de reactivos y productos cuyas concentraciones ya no cambian con el tiempo. Iniciemos con N_2O_4, una sustancia incolora que se disocia para formar NO_2, de color café. La ▼ **FIGURA 15.1** exhibe una muestra de N_2O_4 congelado dentro de un tubo sellado. El N_2O_4 sólido se evapora conforme se calienta por arriba de su punto de ebullición (21.2 °C), y el gas se vuelve cada vez más oscuro conforme el N_2O_4 gaseoso incoloro se disocia en NO_2 gaseoso, de color café. Al final, aun cuando todavía exista N_2O_4 en el tubo, el color deja de tornarse oscuro porque el sistema alcanza el equilibrio. Es así como se obtiene una *mezcla en equilibrio* de N_2O_4 y NO_2 en la cual las concentraciones de los gases ya no cambian con el paso del tiempo. Como la reacción está en un sistema cerrado, donde los gases no pueden escapar, finalmente se alcanzará el equilibrio.

IMAGINE

¿Cómo se sabe si existe equilibrio?



▲ **FIGURA 15.1 Equilibrio entre NO_2 y N_2O_4.**

La mezcla en equilibrio se presenta porque la reacción es *reversible*: el N_2O_4 puede formar NO_2 y el NO_2 puede formar N_2O_4. Esta situación se representa escribiendo la ecuación para la reacción con dos medias flechas que apunten en direcciones opuestas: (Sección 4.1)

$$\underset{\text{Incoloro}}{N_2O_4(g)} \rightleftharpoons \underset{\text{Café}}{2\,NO_2(g)} \qquad [15.1]$$

Podemos analizar este equilibrio empleando nuestro conocimiento de cinética. Llamemos reacción directa a la descomposición del N_2O_4 para formar NO_2 y reacción inversa a la reacción de NO_2 para volver a formar N_2O_4. En este caso, tanto la reacción directa como la reacción inversa son elementales. Como aprendimos en la sección 14.6, las leyes de velocidad de las reacciones elementales se escriben a partir de sus ecuaciones químicas:

Reacción directa: $N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$ $\quad \text{Velocidad}_f = k_f[N_2O_4]$ [15.2]

Reacción inversa: $2\,NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$ $\quad \text{Velocidad}_r = k_r[NO_2]^2$ [15.3]

En equilibrio, la velocidad a la que se forma el NO_2 en la reacción directa es igual a la velocidad de formación del N_2O_4 en la reacción inversa:

$$\underset{\text{Reacción directa}}{k_f[N_2O_4]} = \underset{\text{Reacción inversa}}{k_r[NO_2]^2} \qquad [15.4]$$

Reacomodando esta ecuación se obtiene

$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{k_f}{k_r} = \text{constante} \qquad [15.5]$$

En la ecuación 15.5 se observa que el cociente de dos constantes de velocidad es otra constante. Así, en equilibrio, la razón de los términos de concentración es igual a esta misma constante. (En la sección 15.2 se considera este valor, llamado constante de equilibrio). No hay diferencia alguna si se comienza con N_2O_4 o con NO_2, o incluso con alguna mezcla de ambos. En equilibrio, a una temperatura dada, la razón es igual a un valor específico. Así, en el equilibrio existe una importante restricción sobre las proporciones de N_2O_4 y NO_2.

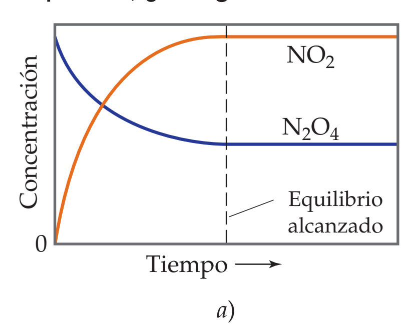
Una vez que el equilibrio se establece, las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 no cambian, como se aprecia en la ▼ **FIGURA 15.2***a*). Sin embargo, el hecho de que la composición de la mezcla en equilibrio permanezca constante con el tiempo no implica que N_2O_4 y NO_2 dejen de reaccionar. Por el contrario, el equilibrio es *dinámico*, lo que significa que algo del N_2O_4 continúa convirtiéndose en NO_2 y algo del NO_2 sigue transformándose en N_2O_4. No obstante, en equilibrio, los dos procesos ocurren a la misma velocidad, como se muestra en la figura 15.2*b*).

Con este ejemplo se aprenden varias lecciones importantes sobre el equilibrio:

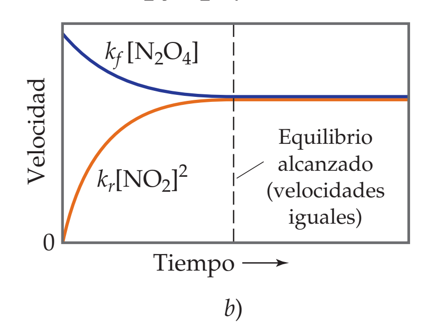
- En equilibrio, las concentraciones de los reactivos y de los productos no cambian con el tiempo.
- Para que se establezca el equilibrio, ni los reactivos ni los productos pueden salir del sistema.
- En equilibrio, una razón específica de los términos de concentración es igual a una constante.

IMAGINE

En equilibrio, ¿son iguales las concentraciones de NO_2 y N_2O_4?



a)



b)

◀ **FIGURA 15.2 Equilibrio químico en la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$.** El equilibrio ocurre cuando la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa.

PIÉNSELO UN POCO

a) ¿Qué cantidades son iguales en un equilibrio dinámico?
b) Si la constante de velocidad de la reacción directa en la ecuación 15.1 es mayor que la constante de velocidad de la reacción inversa, ¿la constante en la ecuación 15.5 será mayor o menor que 1?

15.2 CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Una reacción en la cual los reactivos se convierten en productos y estos se transforman en reactivos, en el mismo recipiente de reacción, tiende de manera natural al equilibrio, sin importar qué tan complicada sea la reacción e independientemente de la naturaleza de los procesos cinéticos de las reacciones directa e inversa. Considere la síntesis de amoniaco a partir del nitrógeno e hidrógeno:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad [15.6]$$

Esta reacción es la base del **proceso Haber**, que es crucial para la producción de fertilizantes; por lo tanto, también es crucial en la producción mundial de alimentos. En el proceso Haber, N_2 y H_2 reaccionan a presión y temperatura elevadas en presencia de un catalizador para formar amoniaco. Sin embargo, en un sistema cerrado, la reacción no consume por completo al N_2 y al H_2. En cambio, en algún punto la reacción parece detenerse con los tres componentes de la mezcla de reacción presentes al mismo tiempo.

La ▼ **FIGURA 15.3** muestra cómo varían en el tiempo las concentraciones de N_2, H_2 y NH_3. Observe que se obtiene una mezcla en equilibrio independientemente de si se inicia con N_2 y H_2 o con NH_3. *La condición de equilibrio puede alcanzarse desde cualquier dirección.*



PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo sabemos cuándo una reacción química ha llegado al equilibrio?

Una relación similar a la ecuación 15.5 rige las concentraciones de N_2, H_2 y NH_3 en equilibrio. Si se cambiaran de forma sistemática las cantidades relativas de los tres gases en la mezcla inicial y después se analizara cada mezcla en equilibrio, podría determinarse la relación entre las concentraciones de equilibrio.

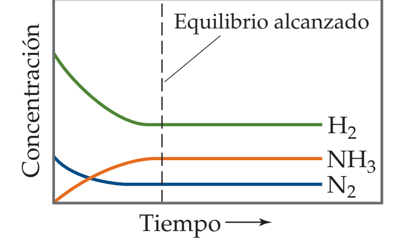
Durante el siglo XIX los químicos realizaron estudios de este tipo en otros sistemas químicos, antes del trabajo de Haber. En 1864, Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900) postularon su **ley de acción de masas**, la cual expresa, para cualquier reacción, la relación entre las concentraciones de los reactivos y de los productos presentes en el equilibrio. Suponga que se tiene la ecuación de equilibrio general:

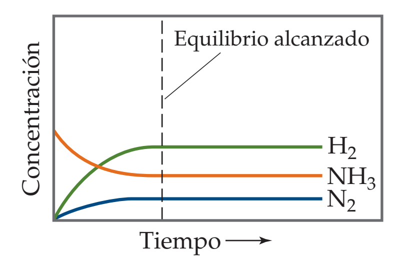
$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons d\,D + e\,E \qquad [15.7]$$

donde A, B, D y E son las especies químicas implicadas, y a, b, d y e son sus coeficientes en la ecuación química balanceada. De acuerdo con la ley de acción de masas, la condición de equilibrio está descrita por la expresión

$$K_c = \frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b} \begin{array}{l} \longleftarrow \text{productos} \\ \longleftarrow \text{reactivos} \end{array} \qquad [15.8]$$

Esta relación se denomina **expresión de la constante de equilibrio** (o simplemente la *expresión de equilibrio*) de la reacción. La constante K_c, la **constante de equilibrio**, es el valor numérico que se obtiene cuando se sustituyen las concentraciones molares de equilibrio en





▶ **FIGURA 15.3 El mismo equilibrio se alcanza si se inicia solo con reactivos (N_2 y H_2) o solo con el producto (NH_3).**

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

El proceso Haber

La cantidad de alimento necesario para nutrir la creciente población humana excede por mucho al que suministran las plantas fijadoras de nitrógeno. (Sección 14.7) Por lo tanto, la agricultura requiere cantidades considerables de fertilizantes elaborados a base de amoniaco para las tierras de cultivo. De todas las reacciones químicas que los seres humanos han aprendido a controlar para beneficio propio, la síntesis de amoniaco a partir de hidrógeno y nitrógeno atmosféricos es una de las más importantes.

En 1912, el químico alemán Fritz Haber (1868-1934) desarrolló un proceso que ahora lleva su nombre (ecuación 15.6). En ocasiones el proceso también se denomina *proceso Haber-Bosch* en honor a Karl Bosch, el ingeniero que desarrolló el proceso industrial a gran escala. La ingeniería necesaria para implementar el proceso Haber requiere el manejo de temperaturas y presiones difíciles de alcanzar en ese tiempo (aproximadamente 500 °C y de 200 a 600 atm).

El proceso Haber constituye un ejemplo históricamente interesante del complejo impacto de la química en nuestras vidas. Al comienzo de la Primera Guerra Mundial, en 1914, Alemania dependía de los depósitos de nitrato en Chile para abastecerse de los compuestos de nitrógeno que necesitaba para la fabricación de explosivos. Durante la guerra, el bloqueo naval aliado de Sudamérica cortó este suministro. Sin embargo, gracias a la fijación del nitrógeno del aire mediante la reacción Haber, Alemania logró continuar su producción de explosivos. Los expertos consideran que la Primera Guerra Mundial habría terminado antes de 1918, si no hubiera sido por el proceso Haber.

A partir de su desafortunado inicio como un factor importante en los asuntos bélicos internacionales, el proceso Haber se ha convertido en la principal fuente mundial de nitrógeno fijado. El mismo proceso que prolongó la Primera Guerra Mundial hace posible la fabricación de fertilizantes que permiten aumentar las producciones de las cosechas, lo que ha salvado a millones de personas de la inanición. En Estados Unidos se producen al año cerca de 40 mil millones de libras de amoniaco, principalmente mediante el proceso Haber. El amoniaco puede aplicarse directamente al suelo (◀ **FIGURA 15.4**), o bien, convertirse en sales de amonio que también se utilizan como fertilizantes.

Haber fue un patriota alemán que apoyó con entusiasmo el esfuerzo bélico de esta nación. Sirvió como jefe del Servicio de Guerra Química en Alemania durante la Primera Guerra Mundial y desarrolló el uso del cloro como arma tóxica gaseosa. Como consecuencia, la decisión de otorgarle el Premio Nobel de Química en 1918 fue motivo de gran crítica y controversia. Sin embargo, la ironía final se presentó en 1933, cuando Haber fue expulsado de Alemania por ser judío.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 15.46 y 15.76



◀ **FIGURA 15.4 Amoniaco líquido utilizado como fertilizante mediante aplicación directa al suelo.**

la expresión de la constante de equilibrio. El subíndice c en K indica que se utilizan concentraciones expresadas como molaridad para evaluar la constante.

El numerador de la expresión de la constante de equilibrio es el producto de las concentraciones de todas las sustancias del lado de los productos de la ecuación de equilibrio, cada una elevada a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación balanceada. El denominador se obtiene de forma similar del lado de los reactivos de la ecuación de equilibrio. Así, para el proceso Haber, $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, la expresión de la constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \qquad [15.9]$$

Una vez conocida la ecuación química balanceada para una reacción que alcanza el equilibrio, es posible escribir la expresión de la constante de equilibrio aun desconociendo el mecanismo de reacción. *La expresión de la constante de equilibrio solo depende de la estequiometría de la reacción, no de su mecanismo.*

El valor de la constante de equilibrio a cualquier temperatura dada no depende de las cantidades iniciales de los reactivos y productos. Tampoco importa si hay otras sustancias presentes, siempre y cuando no reaccionen con un reactivo o con un producto. El valor de K_c solo depende de la reacción específica y de la temperatura.

EJERCICIO RESUELTO 15.1 **Escritura de expresiones de la constante de equilibrio**

Escriba la expresión de equilibrio para K_c en cada una de las siguientes reacciones:

a) $2\,O_3(g) \rightleftharpoons 3\,O_2(g)$
b) $2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)$
c) $Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac)$

SOLUCIÓN

Análisis Nos proporcionan tres ecuaciones y nos piden escribir una expresión de la constante de equilibrio para cada una.

Estrategia Utilizando la ley de acción de masas, escribimos cada expresión como un cociente que tiene los términos de concentración de los productos como numerador, y los términos de concentración de los reactivos como denominador. Cada término de concentración está elevado a la potencia de su coeficiente en la ecuación química balanceada.

Solución

a) $K_c = \dfrac{[O_2]^3}{[O_3]^2}$ ***b)*** $K_c = \dfrac{[NOCl]^2}{[NO]^2[Cl_2]}$ ***c)*** $K_c = \dfrac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c para ***a)*** $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$, ***b)*** $Cd^{2+}(ac) + 4\,Br^-(ac) \rightleftharpoons CdBr_4^{2-}(ac)$.

Respuestas: ***a)*** $K_c = \dfrac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ ***b)*** $K_c = \dfrac{[CdBr_4^{2-}]}{[Cd^{2+}][Br^-]^4}$

Evaluación de K_c

Podemos ilustrar cómo se descubrió de manera empírica la ley de acción de masas y demostrar que la constante de equilibrio es independiente de las concentraciones iniciales analizando una serie de experimentos donde intervienen el tetróxido de dinitrógeno y el dióxido de nitrógeno:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \qquad [15.10]$$

Podemos comenzar con varios tubos sellados que contienen concentraciones diferentes de NO_2 y N_2O_4. Los tubos se mantienen a 100 °C hasta que se alcanza el equilibrio. Entonces se analizan las mezclas para determinar las concentraciones de equilibrio del NO_2 y N_2O_4, las cuales se muestran en la ▼ **TABLA 15.1**.

Para evaluar K_c, las concentraciones de equilibrio se sustituyen en la expresión de la constante de equilibrio. Por ejemplo, utilizando los datos del experimento 1, $[NO_2] = 0.0172\,M$ y $[N_2O_4] = 0.00140\,M$, resulta

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{[0.0172]^2}{0.00140} = 0.211$$

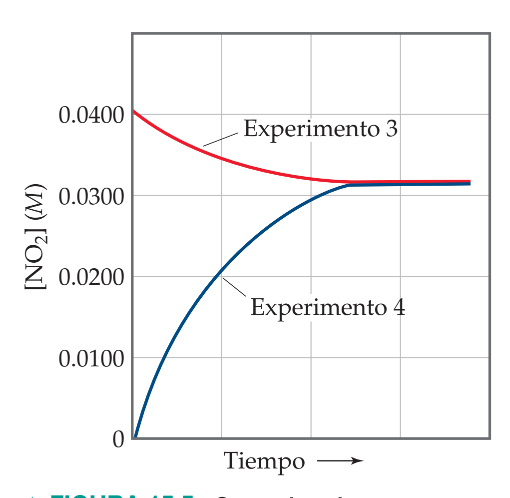
TABLA 15.1 • Concentraciones iniciales y de equilibrio de $N_2O_4(g)$ y $NO_2(g)$ a 100 °C

Experimento	$[N_2O_4]$ (M) inicial	$[NO_2]$ (M) inicial	$[N_2O_4]$ (M) equilibrio	$[NO_2]$ (M) equilibrio	K_c
1	0.0	0.0200	0.00140	0.0172	0.211
2	0.0	0.0300	0.00280	0.0243	0.211
3	0.0	0.0400	0.00452	0.0310	0.213
4	0.0200	0.0	0.00452	0.0310	0.213

Procediendo de esta misma forma, se calcularon los valores de K_c para las otras muestras. Observe en la tabla 15.1 que el valor de K_c es constante (dentro de los límites del error experimental) aunque las concentraciones iniciales varían. Además, el experimento 4 muestra que es factible alcanzar el equilibrio comenzando con N_2O_4 en lugar del NO_2. Es decir, es posible lograr el equilibrio en ambas direcciones. La ▶ **FIGURA 15.5** muestra cómo los experimentos 3 y 4 dan por resultado la misma mezcla en equilibrio aun cuando los dos experimentos inician con diferentes concentraciones de NO_2.

Observe que ni en la tabla 15.1, ni en los cálculos donde se utilizaron los datos del experimento 1 se dan unidades para los valores de K_c. Es una práctica común escribir las constantes de equilibrio sin unidades por razones que se explicarán más adelante en esta sección.

Recuerde que iniciamos nuestro análisis de equilibrio en términos de velocidades. La ecuación 15.5 muestra que K_c es igual a k_f/k_r, la razón de la constante de velocidad directa a la constante de velocidad inversa. [El subíndice f proviene del término *forward* (directa) y el subíndice r proviene del término *reverse* (inversa)]. Para la reacción N_2O_4/NO_2, $K_c = 0.212$, lo cual significa que k_r es 4.72 veces más grande que k_f (porque $1/0.212 = 4.72$). No es posible obtener el valor absoluto de cualquier constante de velocidad si solo se conoce el valor de K_c.



▲ **FIGURA 15.5 Se produce la misma mezcla en equilibrio sin importar la concentración inicial de NO_2.** La concentración de NO_2 se incrementa o disminuye hasta que se logra el equilibrio.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo depende el valor de K_c en la ecuación 15.10 de las concentraciones iniciales de NO_2 y N_2O_4?

Constantes de equilibrio en términos de la presión, K_p

Cuando los reactivos y productos de una reacción química son gases, se puede formular la expresión de la constante de equilibrio en términos de presiones parciales. Cuando se utilizan presiones parciales en atmósferas en la expresión de la constante de equilibrio, esta se designa como K_p (el subíndice p indica presión). Para la reacción general de la ecuación 15.7, se tiene

$$K_p = \frac{(P_D)^d(P_E)^e}{(P_A)^a(P_B)^b} \quad [15.11]$$

donde P_A es la presión parcial de A en atmósferas, P_B es la presión parcial de B en atmósferas, y así sucesivamente. Por ejemplo, para nuestra reacción N_2O_4/NO_2 resulta

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}$$



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la diferencia entre la constante de equilibrio K_c y la constante de equilibrio K_p?

Para una reacción dada, el valor numérico de K_c es, en general, diferente del valor numérico de K_p. Por lo tanto, se debe tener cuidado de indicar, por medio de un subíndice c o p, cuál de estas constantes de equilibrio se está empleando. Sin embargo, es posible calcular una a partir de la otra mediante la ecuación del gas ideal: (Sección 10.4)

$$PV = nRT, \text{ entonces } P = \frac{n}{V}RT \quad [15.12]$$

Las unidades usuales para n/V son mol/L, lo cual es igual a la molaridad, M. Entonces, para la sustancia A en nuestra reacción genérica, se observa que

$$P_A = \frac{n_A}{V}RT = [A]RT \quad [15.13]$$

Al sustituir la ecuación 15.13 y expresiones similares por los demás componentes gaseosos de la reacción en la ecuación 15.11, se obtiene una expresión general que relaciona K_p y K_c:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad [15.14]$$

La cantidad Δn es el cambio en el número de moles de gas en la ecuación química balanceada. Es igual a la suma de los coeficientes de los productos gaseosos menos la suma de los coeficientes de los reactivos gaseosos:

$$\Delta n = (\text{moles de producto gaseoso}) - (\text{moles de reactivo gaseoso}) \quad [15.15]$$

Por ejemplo, en la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$, hay dos moles del producto NO_2 y un mol del reactivo N_2O_4. Por lo tanto, $\Delta n = 2 - 1 = 1$ y $K_p = K_c(RT)$ para esta reacción.

De la ecuación 15.14, se observa que $K_p = K_c$ solo cuando el mismo número de moles de gas aparece en ambos lados de la ecuación química balanceada, así que $\Delta n = 0$.

EJERCICIO RESUELTO 15.2 **Conversión entre K_c y K_p**

Para el proceso Haber,

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

$K_c = 9.60$ a 300 °C. Calcule K_p para esta reacción a esta temperatura.

SOLUCIÓN

Análisis Nos proporcionan K_c para una reacción y nos piden calcular K_p.

Estrategia La relación entre K_c y K_p está dada por la ecuación 15.14. Para aplicar esa ecuación, se debe determinar Δn comparando el número de moles de productos con el número de moles de reactivos (ecuación 15.15).

Solución Con 2 moles de productos gaseosos ($2\ NH_3$) y 4 moles de reactivos gaseosos ($1\ N_2 + 3\ H_2$), $\Delta n = 2 - 4 = -2$. (Recuerde que las funciones Δ siempre se basan en *productos menos reactivos*). La temperatura es $273 + 300 = 573$ K. El valor de la constante del gas ideal, R, es 0.08206 L-atm/mol-K. Utilizando $K_c = 9.60$, resulta

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = (9.60)(0.08206 \times 573)^{-2} = \frac{(9.60)}{(0.08206 \times 573)^2} = 4.34 \times 10^{-3}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para el equilibrio $2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g)$, K_c es 4.08×10^{-3} a 1000 K. Calcule el valor de K_p.

Respuesta: 0.335

Constantes de equilibrio y unidades

Tal vez le sorprenda el hecho de que las constantes de equilibrio se reporten sin unidades. La constante de equilibrio está relacionada con la cinética de una reacción y también con la termodinámica. (En el capítulo 19 se explora esta última conexión). Las constantes de equilibrio deducidas de mediciones termodinámicas se definen en términos de *actividades*, y no de concentraciones o presiones parciales.

La actividad de cualquier sustancia en una mezcla *ideal* es la razón de la concentración o la presión de la sustancia con respecto a una concentración de referencia (1 *M*) o a una presión de referencia (1 atm). Por ejemplo, si la concentración de una sustancia en una mezcla en equilibrio es 0.010 *M*, su actividad es $0.010\ M/1\ M = 0.010$. Las unidades de estas razones siempre se eliminan y, en consecuencia, las actividades no tienen unidades. Además, el valor numérico de la actividad es igual a la concentración. Para sólidos y líquidos puros, la situación es todavía más sencilla porque entonces las actividades son simplemente iguales a 1 (de nuevo, sin unidades).

En los sistemas reales, las actividades también son razones que no tienen unidades. Aunque estas actividades no tengan un valor numérico exactamente igual al de las concentraciones, aquí se ignorarán estas diferencias (por ende, se supondrá siempre un comportamiento ideal). Todo lo que se necesita saber en este momento es que las actividades no tienen unidades. Como resultado, las *constantes de equilibro termodinámico* derivadas de estas tampoco tienen unidades. Así que es una práctica común escribir todos los tipos de constantes de equilibrio sin unidades, una práctica que también se adopta en este texto. En cursos de química más avanzados, se realizan distinciones más rigurosas entre las concentraciones y las actividades.



PIÉNSELO UN POCO

Si la concentración de N_2O_4 en una mezcla en equilibrio es 0.00140 *M*, ¿cuál es su actividad? (Suponga que la disolución es ideal).

15.3 INTERPRETAR Y TRABAJAR CON LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Antes de efectuar cálculos con las constantes de equilibrio, es conveniente comprender qué indica la magnitud de una constante de equilibrio sobre las concentraciones relativas de los reactivos y productos en una mezcla en equilibrio. También es útil considerar cómo la magnitud de cualquier constante de equilibrio depende de la manera en que se expresa la ecuación química.

Magnitud de las constantes de equilibrio

La magnitud de la constante de equilibrio de una reacción nos da información importante sobre la composición de una mezcla en equilibrio. Por ejemplo, considere los datos experimentales para la reacción de monóxido de carbono gaseoso y cloro gaseoso a 100 °C para formar fosgeno ($COCl_2$), un gas tóxico utilizado en la fabricación de ciertos polímeros e insecticidas:

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g) \qquad K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]} = 4.56 \times 10^9$$

Para que la constante de equilibrio sea muy grande, el numerador de la expresión de la constante de equilibrio debe ser aproximadamente mil millones (10^9) de veces mayor que el denominador. Así, la concentración de equilibrio del $COCl_2$ debe ser mucho mayor que la del CO o la del Cl_2; de hecho, esto es exactamente lo que se encuentra experimentalmente. Entonces se dice que este equilibrio se *encuentra a la derecha* (es decir, hacia el lado de los productos). De manera similar, una constante de equilibrio muy pequeña indica que la mezcla en equilibrio contiene principalmente reactivos. Entonces decimos que el equilibrio se *encuentra a la izquierda*. En general,

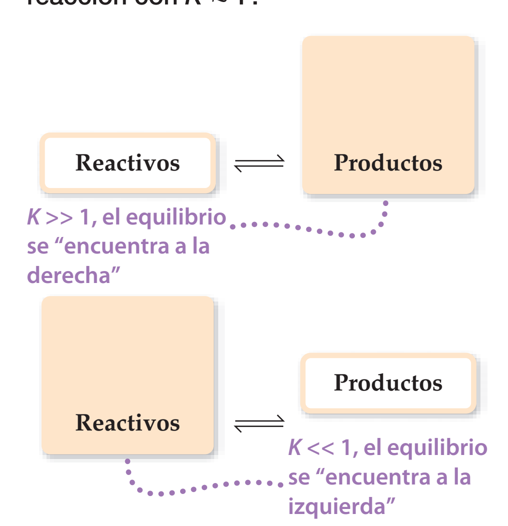
Si $K \gg 1$ *(K muy grande):* El equilibrio se encuentra a la derecha; predominan los productos.

Si $K \ll 1$ *(K muy pequeña):* Equilibrio se encuentra a la izquierda; predominan los reactivos.

Estas situaciones se resumen en la ▶ **FIGURA 15.6**. Recuerde, las *velocidades* opuestas (directa e inversa), no las concentraciones, son iguales en el equilibrio.

IMAGINE

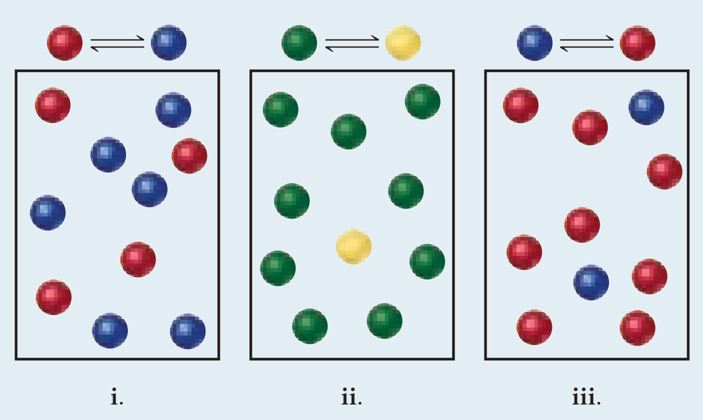
¿Cómo quedaría esta figura para una reacción con $K \approx 1$?



▲ **FIGURA 15.6 Relación entre la magnitud de *K* y la composición de una mezcla en equilibrio.**

EJERCICIO RESUELTO 15.3 Interpretación de la magnitud de una constante de equilibrio

Los siguientes diagramas representan tres sistemas en equilibrio, todos en recipientes del mismo tamaño. ***a***) Sin efectuar cálculos, clasifique los sistemas en orden creciente de K_c. ***b***) Si el volumen de los recipientes es 1.0 L y cada esfera representa 0.10 moles, calcule K_c para cada sistema.



SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide analizar las magnitudes relativas de las tres constantes de equilibrio y después calcularlas.

Estrategia *a*) Cuanto más producto haya en equilibrio, con respecto al reactivo, mayor será la constante de equilibrio. *b*) La constante de equilibrio está dada por la ecuación 15.8.

Solución

a) Cada recipiente contiene 10 esferas. La cantidad de producto en cada uno varía como sigue: **i.** 6, **ii.** 1, **iii.** 8. Por lo tanto, la constante de equilibrio varía en el orden **ii** < **i** < **iii**, de la más pequeña (más reactivo) a la más grande (más producto).

b) En **i** se tienen 0.60 moles/L de producto y 0.40 moles/L de reactivo, lo que da $K_c = 0.60/0.40 = 1.5$. (Obtendrá el mismo resultado tan solo dividiendo el número de esferas de cada tipo: 6 esferas/4 esferas = 1.5). En **ii** existen 0.10 moles/L de producto y 0.90 moles/L de reactivo, lo que da $K_c = 0.10/0.90 = 0.11$ (o 1 esfera/9 esferas = 0.11). En **iii** hay 0.80 moles/L de producto y 0.29 moles/L de reactivo, así que $K_c = 0.80/0.20 = 4.0$ (u 8 esferas/2 esferas = 4.0). Estos cálculos verifican el orden en *a*).

Comentario Imagine un dibujo que representa una reacción con un valor muy pequeño o muy grande de K_c. Por ejemplo, ¿cómo se vería el dibujo si $K_c = 1 \times 10^{-5}$? En ese caso se necesitarían 100,000 moléculas de reactivo por solo 1 molécula de producto. Pero entonces, sería muy poco práctico hacer el dibujo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$, $K_p = 794$ a 298 K y $K_p = 55$ a 700 K. ¿La formación de HI se ve favorecida a una temperatura mayor o menor?

Respuesta: A la temperatura menor, porque K_p es más grande a temperaturas bajas.

Dirección de la ecuación química y *K*

Se ha visto que el equilibrio N_2O_4/NO_2 se representa como

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \quad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 0.212 \quad (\text{a } 100\ °C) \qquad [15.16]$$

De igual forma, se podría considerar este equilibrio en términos de la reacción inversa:

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

La expresión de equilibrio es entonces

$$K_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{0.212} = 4.72 \quad (\text{a } 100\ °C) \qquad [15.17]$$

La ecuación 15.17 es el recíproco de la expresión en la ecuación 15.16. *La expresión de la constante de equilibrio para una reacción escrita en una dirección es el recíproco de la expresión para la reacción escrita en la dirección inversa*. En consecuencia, el valor numérico de la constante de equilibrio para la reacción escrita en una dirección es el recíproco de la correspondiente a la reacción inversa. Ambas expresiones son igualmente válidas, pero es irrelevante decir que la constante de equilibrio entre NO_2 y N_2O_4 es "0.212" o "4.72" a menos que se indique cómo está escrita la reacción en equilibrio y se especifique la temperatura. Por lo tanto, siempre que se utilice una constante de equilibrio, se debería escribir la ecuación química balanceada respectiva.

EJERCICIO RESUELTO 15.4 Evaluar una constante de equilibrio cuando se invierte una ecuación

Para la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$$

a 25 °C, $K_c = 1 \times 10^{-30}$. Utilice esta información para escribir la expresión de la constante de equilibrio y calcule la constante de equilibrio para la reacción:

$$2\,NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$$

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide escribir la expresión de la constante de equilibrio para una reacción y determinar el valor de K_c dadas la ecuación química y la constante de equilibrio de la reacción inversa.

Estrategia La expresión de la constante de equilibrio es un cociente de productos sobre reactivos, cada uno elevado a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación balanceada. El valor de la constante de equilibrio es el recíproco del de la reacción inversa.

Solución

Al escribir los productos sobre los reactivos, se tiene

$$K_c = \frac{[N_2][O_2]}{[NO]^2}$$

Tanto la expresión de la constante de equilibrio como el valor numérico de la constante de equilibrio son los recíprocos de los valores correspondientes a la formación del NO a partir de N_2 y O_2:

$$K_c = \frac{[N_2][O_2]}{[NO]^2} = \frac{1}{1 \times 10^{-30}} = 1 \times 10^{30}$$

Comentario Independientemente de la forma en que se exprese el equilibrio entre NO, N_2 y O_2, a 25 °C este se encuentra en la dirección que favorece al N_2 y O_2. Así, la mezcla en equilibrio contendrá principalmente N_2 y O_2 con muy poco NO presente.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, $K_p = 4.34 \times 10^{-3}$ a 300 °C. ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción inversa?

Respuesta: 2.30×10^2

Relación de la estequiometría de la ecuación química y las constantes de equilibrio

Hay muchas maneras de escribir una ecuación química balanceada para una reacción dada. Por ejemplo, si se multiplica la ecuación 15.1, $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$, por dos, se tiene

$$2\,N_2O_4(g) \rightleftharpoons 4\,NO_2(g)$$

Esta ecuación química está balanceada y podría escribirse de esa manera en algunos contextos. Por consiguiente, la expresión de la constante de equilibrio para esta ecuación es

$$K_c = \frac{[NO_2]^4}{[N_2O_4]^2}$$

que es el cuadrado de la expresión de la constante de equilibrio dada en la ecuación 15.10 para la reacción escrita como en la ecuación 15.1: $[NO_2]^2/[N_2O_4]$. Como la nueva expresión de la constante de equilibrio es igual a la expresión original al cuadrado, la nueva constante de equilibrio K_c es igual a la constante original elevada al cuadrado: $0.212^2 = 0.0449$ (a 100 °C). Una vez más, al trabajar es importante recordar que cada constante de equilibrio se debe relacionar con una ecuación química balanceada *específica*. Las concentraciones de las sustancias en la mezcla en equilibrio serán iguales sin importar cómo se escriba la ecuación química, pero el valor de K_c que usted calcule depende completamente de cómo escriba la reacción.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo cambia la magnitud de K_p para la reacción $2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$, si el equilibrio se escribe como $6\,HI(g) \rightleftharpoons 3\,H_2(g) + 3\,I_2(g)$?

También es posible calcular la constante de equilibrio para una reacción si se conocen las constantes de equilibrio para otras reacciones que sumadas dan lo deseado, como en la ley de Hess. (Sección 5.6) Por ejemplo, considere las dos reacciones siguientes, las expresiones de sus constantes de equilibrio y sus constantes de equilibrio a 100 °C:

1. $2\,NOBr(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + Br_2(g) \quad K_c = \frac{[NO]^2[Br_2]}{[NOBr]^2} = 0.014$

2. $Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,BrCl(g) \quad K_c = \frac{[BrCl]^2}{[Br_2][Cl_2]} = 7.2$

La suma neta de estas dos ecuaciones es

3. $2\,NOBr(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + 2\,BrCl(g)$

Puede probarse algebraicamente que la expresión de la constante de equilibrio para la reacción 3 es el producto de las expresiones para las reacciones 1 y 2:

$$K_c = \frac{[NO]^2[BrCl]^2}{[NOBr]^2[Cl_2]} = \frac{[NO]^2[Br_2]}{[NOBr]^2} \times \frac{[BrCl]^2}{[Br_2][Cl_2]}$$

Así,

$$K_{c3} = (K_{c1})(K_{c2}) = (0.014)(7.2) = 0.10$$

Para resumir:

1. La constante de equilibrio de una reacción en el sentido *inverso* es la *inversa* (o el *recíproco*) de la constante de equilibrio de la reacción en el sentido directo.

$$A + B \rightleftharpoons C + D \quad K_1$$
$$C + D \rightleftharpoons A + B \quad K = 1/K_1$$

2. La constante de equilibrio de una reacción que se ha *multiplicado* por un número es igual a la constante de equilibrio original elevada a una *potencia* igual a ese número.

$$A + B \rightleftharpoons C + D \quad K_1$$
$$nA + nB \rightleftharpoons nC + nD \quad K = K_1{}^n$$

3. La constante de equilibrio de una reacción neta formada por la suma de *dos o más reacciones* es el *producto* de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.

$$1.\ A + B \rightleftharpoons C + D \quad K_1$$
$$2.\ C + F \rightleftharpoons G + A \quad K_2$$
$$3.\ B + F \rightleftharpoons D + G \quad K_3 = (K_1)(K_2)$$

EJERCICIO RESUELTO 15.5 Combinación de expresiones de equilibrio

Dadas las reacciones

$$HF(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + F^-(ac) \qquad K_c = 6.8 \times 10^{-4}$$
$$H_2C_2O_4(ac) \rightleftharpoons 2\,H^+(ac) + C_2O_4{}^{2-}(ac) \qquad K_c = 3.8 \times 10^{-6}$$

determine el valor de K_c para la reacción

$$2\,HF(ac) + C_2O_4{}^{2-}(ac) \rightleftharpoons 2\,F^-(ac) + H_2C_2O_4(ac)$$

SOLUCIÓN

Análisis Se tienen dos ecuaciones de equilibrio y las constantes de equilibrio correspondientes, y se pide determinar la constante de equilibrio de una tercera reacción que está relacionada con las dos primeras.

Estrategia No es posible simplemente sumar las dos primeras ecuaciones para obtener la tercera. En vez de ello, se debe determinar cómo manejar las ecuaciones para obtener las etapas cuya suma dará la ecuación deseada.

Solución

Si se multiplica por 2 la primera ecuación y se hace el cambio correspondiente a su constante de equilibrio (elevarla a la potencia 2), se obtiene

$$2\,HF(ac) \rightleftharpoons 2\,H^+(ac) + 2\,F^-(ac) \qquad K_c = (6.8 \times 10^{-4})^2 = 4.6 \times 10^{-7}$$

Al invertir la segunda ecuación y de nuevo aplicar el cambio correspondiente a su constante de equilibrio (tomando el recíproco), se obtiene

$$2\,H^+(ac) + C_2O_4{}^{2-}(ac) \rightleftharpoons H_2C_2O_4(ac) \qquad K_c = \frac{1}{3.8 \times 10^{-6}} = 2.6 \times 10^5$$

Ahora se tienen dos ecuaciones que al sumarlas dan la ecuación neta, y se pueden multiplicar los valores individuales de K_c para obtener la constante de equilibrio deseada.

$$2\,HF(ac) \rightleftharpoons 2\,H^+(ac) + 2\,F^-(ac) \qquad K_c = 4.6 \times 10^{-7}$$
$$2\,H^+(ac) + C_2O_4{}^{2-}(ac) \rightleftharpoons H_2C_2O_4(ac) \qquad K_c = 2.5 \times 10^5$$
$$2\,HF(ac) + C_2O_4{}^{2-}(ac) \rightleftharpoons 2\,F^-(ac) + H_2C_2O_4(ac) \qquad K_c = (4.6 \times 10^{-7})(2.6 \times 10^5) = 0.12$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Dado que a 700 K, $K_p = 54.0$ para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$ y $K_p = 1.04 \times 10^{-4}$ para la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, determine el valor de K_p para la reacción $2\,NH_3(g) + 3\,I_2(g) \rightleftharpoons 6\,HI(g) + N_2(g)$ a 700 K.

Respuesta: $\dfrac{(54.0)^3}{1.04 \times 10^{-4}} = 1.51 \times 10^9$

15.4 | EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

Muchos equilibrios implican sustancias que están en la misma fase, usualmente gas o líquido. Estos equilibrios se conocen como **equilibrios homogéneos**. Sin embargo, en algunos casos las sustancias en equilibrio se encuentran en fases distintas, lo que da lugar a **equilibrios heterogéneos**. Como un ejemplo de lo último, considere el equilibrio que ocurre cuando el cloruro de plomo(II) sólido se disuelve en agua para formar una disolución saturada:

$$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac) \qquad [15.18]$$

Este sistema consiste en un sólido en equilibrio con dos especies acuosas. Si se desea escribir la expresión de la constante de equilibrio para este proceso, surge un problema no encontrado previamente: ¿cómo expresar la concentración de un sólido? Aunque es posible expresar la concentración de un sólido en términos de moles por unidad de volumen, no es necesario hacerlo para escribir expresiones de constantes de equilibrio. *Siempre que un sólido o líquido puro esté implicado en un equilibrio heterogéneo, su concentración no se incluye en la expresión de la constante de equilibrio*. Así, la expresión de la constante de equilibrio para la reacción en la ecuación 15.18 es

$$K_c = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 \qquad [15.19]$$

Aunque el $PbCl_2(s)$ no aparece en la expresión de la constante de equilibrio, debe estar presente para que ocurra el equilibrio.

El hecho de que los sólidos y líquidos puros se excluyan de las expresiones de las constantes de equilibrio se explica de dos formas. Primero, la concentración de un sólido o líquido puro tiene un valor constante. Si se duplica la masa de un sólido, su volumen también se duplica. Así, su concentración, la cual se relaciona con la razón de masa a volumen, permanece igual. Como las expresiones de las constantes de equilibrio solo incluyen términos para reactivos y productos cuyas concentraciones pueden cambiar durante una reacción química, se omiten las concentraciones de los sólidos y líquidos puros.

La omisión también puede racionalizarse en una segunda forma. Recuerde, de la Sección 15.2, que en una expresión de equilibrio termodinámico se sustituye la actividad de cada sustancia, la cual es una razón de la concentración con respecto a un valor de referencia. Para una sustancia pura, el valor de referencia es la concentración de la sustancia pura misma, por lo que la actividad de cualquier sólido o líquido puro siempre es 1.



PIÉNSELO UN POCO

Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la evaporación del agua, $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$, en términos de presiones parciales.

La descomposición del carbonato de calcio es otro ejemplo de una reacción heterogénea:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Al omitir las concentraciones de los sólidos de la expresión de la constante de equilibrio resulta

$$K_c = [CO_2] \quad y \quad K_p = P_{CO_2}$$

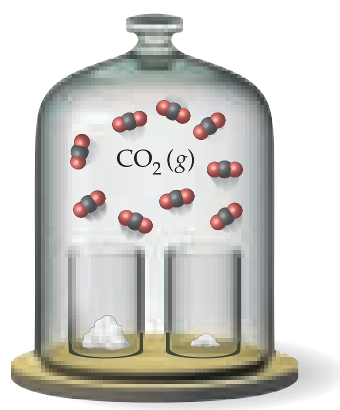
Estas ecuaciones indican que a una temperatura dada, el equilibrio entre $CaCO_3$, CaO y CO_2 conduce a la misma presión parcial del CO_2, siempre y cuando los tres componentes estén presentes. Como muestra la ► **FIGURA 15.7**, se tiene la misma presión de CO_2 independientemente de las cantidades relativas de CaO y $CaCO_3$.



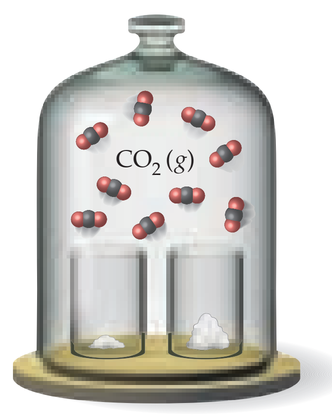
IMAGINE

Imagine iniciar solo con CaO en una campana y agregar $CO_2(g)$ para hacer su presión igual a la presión en estas dos campanas. ¿Cómo se compara la concentración de equilibrio del $CO_2(g)$ en su recipiente con la concentración de equilibrio del $CO_2(g)$ en estas dos campanas?

$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$



Gran cantidad de $CaCO_3$, pequeña cantidad de CaO, *P* es la presión del gas



Pequeña cantidad de $CaCO_3$, gran cantidad de CaO, *P* continúa siendo la presión del gas

▲ **FIGURA 15.7 A una temperatura dada, la presión de equilibrio del CO_2 en las campanas es la misma sin importar cuánto exista de cada sólido.**

EJERCICIO RESUELTO 15.6 Escritura de expresiones de constante de equilibrio para reacciones heterogéneas

Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c para:

a) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(l)$

b) $SnO_2(s) + 2\,CO(g) \rightleftharpoons Sn(s) + 2\,CO_2(g)$

SOLUCIÓN

Análisis Se tienen dos ecuaciones químicas, ambas con equilibrios heterogéneos, y se pide escribir las correspondientes expresiones de las constantes de equilibrio.

Estrategia Se utiliza la ley de acción de masas, recordando omitir cualquier sólido y líquido puros de las expresiones.

Solución

a) La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[CO]}{[CO_2][H_2]}$$

Como H_2O aparece en la reacción como un líquido, su concentración no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

b) La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2}$$

Debido a que SnO_2 y Sn son sólidos puros, sus concentraciones no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba las siguientes expresiones de las constantes de equilibrio:

a) K_c para $Cr(s) + 3\,Ag^+(ac) \rightleftharpoons Cr^{3+}(ac) + 3\,Ag(s)$

b) K_p para $3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$

Respuestas: ***a***) $K_c = \dfrac{[Cr^{3+}]}{[Ag^+]^3}$ ***b***) $K_p = \dfrac{(P_{H_2})^4}{(P_{H_2O})^4}$

EJERCICIO RESUELTO 15.7 Análisis de un equilibrio heterogéneo

Cada una de estas mezclas se coloca en un recipiente cerrado y se deja en reposo:

a) $CaCO_3(s)$

b) $CaO(s)$ y $CO_2(g)$ a una presión mayor que el valor de K_p

c) $CaCO_3(s)$ y $CO_2(g)$ a una presión mayor que el valor de K_p

d) $CaCO_3(s)$ y $CaO(s)$

Determine si cada mezcla puede alcanzar el equilibrio

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

SOLUCIÓN

Análisis Se pregunta cuáles de las diversas combinaciones de especies pueden establecer un equilibrio entre el carbonato de calcio y sus productos de descomposición, óxido de calcio y dióxido de carbono.

Estrategia Para alcanzar el equilibrio, debe ser posible que ocurran tanto el proceso directo como el inverso. Para que ocurra el proceso directo, debe haber algo de carbonato de calcio presente. Para que el proceso inverso suceda, debe haber tanto óxido de calcio como dióxido de carbono. En ambos casos, cualquiera de los compuestos necesarios puede estar presente al inicio o formarse mediante la reacción de las otras especies.

Solución El equilibrio se alcanza en todos los casos excepto en *c*) siempre y cuando haya cantidades suficientes de los sólidos. ***a***) El $CaCO_3$ simplemente se descompone, formando $CaO(s)$ y $CO_2(g)$ hasta que se alcanza la presión de equilibrio de CO_2. Sin embargo, es necesario que haya suficiente $CaCO_3$ para que la presión de CO_2 alcance el equilibrio. ***b***) El CO_2 continúa combinándose con CaO hasta que la presión parcial de CO_2 disminuye al valor de equilibrio. ***c***) No hay CaO presente, por lo que el equilibrio no puede alcanzarse porque no hay manera de que la presión de CO_2 disminuya hasta su valor de equilibrio (lo cual requeriría que algo de CO_2 reaccionara con CaO). ***d***) La situación es prácticamente la misma que en *a*): $CaCO_3$ se descompone hasta que se alcanza el equilibrio. La presencia de CaO al inicio no modifica el resultado.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Si se agregan las siguientes sustancias, $H_2(g)$, $H_2O(g)$, $O_2(g)$ a $Fe_3O_4(s)$ en un recipiente cerrado, ¿cuáles permitirán que se establezca el equilibrio de la reacción $3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$?

Respuesta: $H_2(g)$

Cuando un disolvente es un reactivo o un producto en equilibrio, su concentración también se omite de la expresión de la constante de equilibrio, siempre y cuando las concentraciones de los reactivos y productos sean bajas, de modo que el disolvente sea esencialmente una sustancia pura. Si este principio se aplica a un equilibrio que involucra al agua como disolvente,

$$H_2O(l) + CO_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons OH^-(ac) + HCO_3^-(ac) \quad [15.20]$$

da una expresión para la constante de equilibrio que no contiene $[H_2O]$:

$$K_c = \frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} \quad [15.21]$$



PIÉNSELO UN POCO

Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la reacción
$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$

15.5 CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Si es posible medir las concentraciones de equilibrio de todos los reactivos y productos en una reacción química, como se hizo con los datos en la tabla 15.1, el cálculo del valor de la constante de equilibrio es directo. Simplemente se insertan todas las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio de la reacción.

EJERCICIO RESUELTO 15.8 Cálculo de *K* cuando se conocen todas las concentraciones de equilibrio

Se permite que una mezcla de hidrógeno y nitrógeno en un recipiente de reacción alcance el equilibrio a una temperatura de 472 °C; se encontró que esta mezcla contenía 7.38 atm de H_2, 2.46 atm de N_2 y 0.166 atm de NH_3. A partir de estos datos, calcule la constante de equilibrio K_p para la reacción

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene una ecuación balanceada y presiones parciales de equilibrio, y se pide calcular el valor de la constante de equilibrio.

Estrategia Utilizando la ecuación balanceada, se escribe la expresión de la constante de equilibrio. Después se sustituyen las presiones parciales de equilibrio en la expresión y se despeja K_p.

Solución

$$K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3} = \frac{(0.166)^2}{(2.46)(7.38)^3} = 2.79 \times 10^{-5}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución acuosa de ácido acético tiene las siguientes concentraciones de equilibrio a 25 °C: $[CH_3COOH] = 1.65 \times 10^{-2}\,M$; $[H^+] = 5.44 \times 10^{-4}\,M$ y $[CH_3COO^-] = 5.44 \times 10^{-4}\,M$. Calcule la constante de equilibrio K_c para la ionización de ácido acético a 25 °C. La reacción es

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

Respuesta: 1.79×10^{-5}

Con frecuencia se desconocen las concentraciones de equilibrio de todas las especies en una mezcla en equilibrio. Sin embargo, si se conoce la concentración de equilibrio de al menos una especie, es posible utilizar la estequiometría de la reacción para deducir las concentraciones de equilibrio de las demás especies. Los siguientes pasos describen el procedimiento:

1. Tabule todas las concentraciones conocidas, tanto las iniciales como las de equilibrio, de las especies que aparecen en la expresión de la constante de equilibrio.
2. Para aquellas especies cuyas concentraciones inicial y de equilibrio se conozcan, calcule el cambio en la concentración que ocurre conforme el sistema alcanza el equilibrio.

3. Recurra a la estequiometría de la reacción (es decir, a los coeficientes en la ecuación química balanceada) para calcular los cambios de concentración para las demás especies en la expresión de la constante de equilibrio.
4. Utilice las concentraciones iniciales del paso 1 y los cambios de concentración del paso 3 para calcular las concentraciones de equilibrio no tabuladas en el paso 1.
5. Determine el valor de la constante de equilibrio.

EJERCICIO RESUELTO 15.9 Cálculo de *K* a partir de las concentraciones iniciales y de equilibrio

Se permite que alcance el equilibrio un sistema cerrado que inicialmente contiene 1.000×10^{-3} *M* de H_2 y 2.000×10^{-3} *M* de I_2 a 448 °C; la concentración de HI en equilibrio es 1.87×10^{-3} *M*. Calcule K_c a 448 °C para la reacción que ocurre, la cual es

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

SOLUCIÓN

Análisis Se tienen las concentraciones iniciales de H_2 e I_2 y la concentración de equilibrio de HI. Se pide calcular la constante de equilibrio K_c para $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$.

Estrategia Se elabora una tabla para encontrar las concentraciones de equilibrio de todas las especies y después utilizarlas para calcular la constante de equilibrio.

Solución Primero, se tabulan las concentraciones iniciales y de equilibrio de todas las especies posibles. Se deja espacio en nuestra tabla para listar los cambios en las concentraciones. Como se muestra, es conveniente emplear la ecuación química como encabezado de la tabla.

	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2\,HI(g)$
Concentración inicial (*M*)	1.000×10^{-3}	2.000×10^{-3}	0
Cambio en la concentración (*M*)			
Concentración de equilibrio (*M*)			1.87×10^{-3}

Segundo, se calcula el cambio en la concentración del HI, el cual es la diferencia entre los valores de equilibrio e iniciales:

$$\text{Cambio en [HI]} = 1.87 \times 10^{-3}\,M - 0 = 1.87 \times 10^{-3}\,M$$

Tercero, se utilizan los coeficientes en la ecuación balanceada para relacionar el cambio en [HI] con los cambios en $[H_2]$ e $[I_2]$:

$$\left(1.87 \times 10^{-3}\,\frac{\text{mol HI}}{\text{L}}\right)\left(\frac{1\text{ mol } H_2}{2\text{ mol HI}}\right) = 0.935 \times 10^{-3}\,\frac{\text{mol } H_2}{\text{L}}$$

$$\left(1.87 \times 10^{-3}\,\frac{\text{mol HI}}{\text{L}}\right)\left(\frac{1\text{ mol } I_2}{2\text{ mol HI}}\right) = 0.935 \times 10^{-3}\,\frac{\text{mol } I_2}{\text{L}}$$

Cuarto, se calculan las concentraciones de equilibrio de H_2 y de I_2, empleando las concentraciones iniciales y los cambios en concentración. La concentración de equilibrio es igual a la concentración inicial menos la consumida:

$$[H_2] = 1.000 \times 10^{-3}\,M - 0.935 \times 10^{-3}\,M = 0.065 \times 10^{-3}\,M$$

$$[I_2] = 2.000 \times 10^{-3}\,M - 0.935 \times 10^{-3}\,M = 1.065 \times 10^{-3}\,M$$

Ahora nuestra tabla se observa como esta (con las concentraciones de equilibrio en azul para dar énfasis):

	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2\,HI(g)$
Concentración inicial (*M*)	1.000×10^{-3}	2.000×10^{-3}	0
Cambio en la concentración (*M*)	-0.935×10^{-3}	-0.935×10^{-3}	$+1.87 \times 10^{-3}$
Concentración de equilibrio (*M*)	0.065×10^{-3}	1.065×10^{-3}	1.87×10^{-3}

Observe que las entradas de los cambios son negativas cuando se consume un reactivo, y positivas cuando se forma un producto.

Por último, se utiliza la expresión de la constante de equilibrio para calcular la constante de equilibrio.

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1.87 \times 10^{-3})^2}{(0.065 \times 10^{-3})(1.065 \times 10^{-3})} = 51$$

Comentario Es posible aplicar el mismo método a problemas de equilibrio de gases para calcular K_p; en tal caso, se emplean las presiones parciales como entradas de la tabla, en lugar de las concentraciones molares. El profesor puede referirse a este tipo de tabla como un mapa ICE (un acrónimo para *I*nicial-*C*ambio-*E*quilibrio).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El trióxido de azufre se descompone a una temperatura elevada en un recipiente sellado: $2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)$. Al inicio, el recipiente se carga con $SO_3(g)$ a una presión parcial de 0.500 atm y 1000 K. La presión parcial del SO_3 en equilibrio es de 0.200 atm. Calcule el valor de K_p a 1000 K.

Respuesta: 0.338

15.6 APLICACIONES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Hemos visto que la magnitud de *K* indica hasta qué punto se lleva a cabo una reacción. Si *K* es muy grande, la mezcla en equilibrio contiene principalmente sustancias del lado de los productos de la ecuación de la reacción. (Es decir, la reacción procede cuantiosamente hacia la derecha). Si *K* es muy pequeña (es decir, mucho menor que 1), la mezcla en equilibrio contiene principalmente sustancias del lado de los reactivos de la ecuación. La constante de equilibrio también permite: **1.** predecir el sentido en el que avanzará la mezcla de reacción para alcanzar el equilibrio, y **2.** calcular las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos.

Predicción del sentido de la reacción

Para la formación de NH_3 a partir de N_2 y H_2 (ecuación 15.6), $K_c = 0.105$ a 472 °C. Suponga que se coloca una mezcla de 2.00 moles de H_2, 1.00 mol de N_2 y 2.00 moles de NH_3 en un recipiente de 1.00 L a 472 °C. ¿Cómo reaccionará la mezcla para alcanzar el equilibrio? ¿El N_2 y el H_2 reaccionarán para formar más NH_3, o el NH_3 se descompondrá para formar N_2 y H_2?

Para responder a esta pregunta se sustituyen las concentraciones iniciales de N_2, H_2 y NH_3 en la expresión de la constante de equilibrio y se compara su valor con la constante de equilibrio:

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(2.00)^2}{(1.00)(2.00)^3} = 0.500 \quad \text{mientras que} \quad K_c = 0.105 \qquad [15.22]$$

Para alcanzar el equilibrio, el cociente $[NH_3]^2/[N_2][H_2]^3$ debe disminuir del valor inicial de 0.500 al valor de equilibrio de 0.105. Como el sistema es cerrado, este cambio solo ocurre si $[NH_3]$ disminuye, y $[N_2]$ y $[H_2]$ aumentan. Así, la reacción avanza hacia el equilibrio formando N_2 y H_2 a partir de NH_3; es decir, la reacción como está escrita en la ecuación 15.6 procede de derecha a izquierda.

Este método se formaliza definiendo una cantidad conocida como cociente de reacción. El **cociente de reacción**, *Q*, *es un número que se obtiene sustituyendo las concentraciones o las presiones parciales de los reactivos y productos en cualquier punto durante una reacción en una expresión de la constante de equilibrio*. Por lo tanto, para la reacción general

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons d\,D + e\,E$$

el cociente de reacción en términos de concentraciones molares es

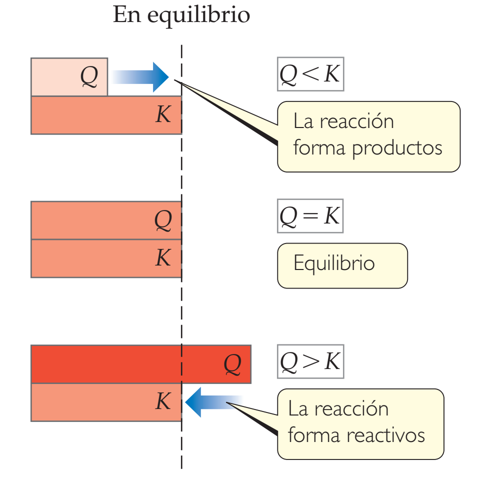
$$Q_c = \frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b} \qquad [15.23]$$

(Puede escribirse una cantidad relacionada Q_p para cualquier reacción que implique gases utilizando presiones parciales en lugar de concentraciones).

Aunque se emplea la expresión de la constante de equilibrio para calcular el cociente de reacción, las concentraciones que se utilizan podrían o no ser las concentraciones de equilibrio. Por ejemplo, cuando se sustituyen las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio de la ecuación 15.22, se obtiene $Q_c = 0.500$, mientras que $K_c = 0.105$. La constante de equilibrio solo tiene un valor con cada temperatura. Sin embargo, el cociente de reacción varía conforme avanza la reacción.

¿Para qué sirve *Q*? Algo práctico que podemos hacer con *Q* es decir si nuestra reacción está en equilibrio, lo cual es especialmente valioso cuando la reacción es muy lenta. Se pueden tomar muestras de la mezcla de reacción conforme la reacción avanza, separar los componentes y medir sus concentraciones. Entonces se insertan estos números en la ecuación 15.23 de nuestra reacción. Para determinar si se está o no en equilibrio, o en cuál dirección procede la reacción para lograr el equilibrio, se comparan los valores de Q_c y K_c o Q_p y K_p. Surgen tres posibles situaciones:

- $Q = K$: El cociente de reacción es igual a la constante de equilibrio solo si el sistema ya está en equilibrio.



▲ **FIGURA 15.8 Predicción de la dirección de una reacción comparando *Q* y *K* a una temperatura dada.**

- $Q > K$: La concentración de los productos es demasiado grande y la de los reactivos demasiado pequeña. Las sustancias del lado derecho de la ecuación química reaccionan para formar sustancias del lado izquierdo; la reacción procede de derecha a izquierda para aproximarse al equilibrio.
- $Q < K$: La concentración de los productos es demasiado pequeña y la de los reactivos demasiado grande. La reacción alcanza el equilibrio mediante la formación de más productos; procede de izquierda a derecha.

Estas relaciones se resumen en la ◄ **FIGURA 15.8**.

EJERCICIO RESUELTO 15.10 Predicción de la dirección de aproximación al equilibrio

A 448 °C la constante de equilibrio K_c para la reacción

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

es 50.5. Prediga en qué dirección procede la reacción para alcanzar el equilibrio si se inicia con 2.0×10^{-2} moles de HI, 1.0×10^{-2} moles de H_2 y 3.0×10^{-2} moles de I_2 en un recipiente de 2.00 L.

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene un volumen dado y las cantidades molares iniciales de las especies en una reacción; se pide determinar en cuál dirección la reacción debe proceder para lograr el equilibrio.

Estrategia Se determina la concentración inicial de cada especie en la mezcla de reacción. Después se sustituyen las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio para calcular el cociente de reacción, Q_c. La comparación de las magnitudes de la constante de equilibrio y el cociente de reacción nos indicarán en cuál dirección procederá la reacción.

Solución

Las concentraciones iniciales son

$$[HI] = 2.0 \times 10^{-2}\ \text{mol}/2.00\ \text{L} = 1.0 \times 10^{-2}\ M$$
$$[H_2] = 1.0 \times 10^{-2}\ \text{mol}/2.00\ \text{L} = 5.0 \times 10^{-3}\ M$$
$$[I_2] = 3.0 \times 10^{-2}\ \text{mol}/2.00\ \text{L} = 1.5 \times 10^{-2}\ M$$

Por lo tanto, el cociente de reacción es

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1.0 \times 10^{-2})^2}{(5.0 \times 10^{-3})(1.5 \times 10^{-2})} = 1.3$$

Como $Q_c < K_c$, la concentración de HI debe aumentar y las concentraciones de H_2 y de I_2 deben disminuir para alcanzar el equilibrio; la reacción avanzará de izquierda a derecha para lograr el equilibrio.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

A 1000 K el valor de K_p para la reacción $2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)$ es 0.338. Calcule el valor de Q_p y prediga la dirección en que avanzará la reacción hacia el equilibrio si las presiones parciales iniciales son $P_{SO_3} = 0.16$ atm; $P_{SO_2} = 0.41$ atm; $P_{O_2} = 2.5$ atm.

Respuesta: $Q_p = 16$; $Q_p > K_p$, así que la reacción avanzará de derecha a izquierda, formando más SO_3.

Cálculo de las concentraciones de equilibrio

Los químicos con frecuencia necesitan calcular las cantidades de reactivos y productos presentes en el equilibrio en una reacción para la cual se conoce la constante de equilibrio. El método para resolver problemas de este tipo es similar al utilizado para evaluar las constantes de equilibrio: se tabulan las concentraciones o presiones parciales iniciales, los cambios en esas concentraciones o presiones, y las concentraciones o presiones parciales de equilibrio finales. Por lo general, se termina utilizando la expresión de la constante de equilibrio para deducir una ecuación que debe resolverse para una cantidad desconocida, como se demuestra en el ejercicio resuelto 15.11.

EJERCICIO RESUELTO 15.11 Cálculo de las concentraciones de equilibrio

Para el proceso Haber, $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, $K_p = 1.45 \times 10^{-5}$ a 500 °C. En una mezcla en equilibrio de los tres gases a 500 °C, la presión parcial de H_2 es 0.928 atm y la de N_2 es 0.432 atm. ¿Cuál es la presión parcial de NH_3 en la mezcla en equilibrio?

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene la constante de equilibrio, K_p, y las presiones parciales de equilibrio de dos de las tres sustancias en la ecuación (N_2 y H_2), y se pide calcular la presión parcial de equilibrio de la tercera sustancia (NH_3).

Estrategia Se iguala K_p a la expresión de la constante de equilibrio y se sustituyen las presiones parciales que se conocen. Después se despeja la única incógnita de la ecuación.

Solución Se tabulan las presiones de equilibrio:

	$N_2(g)$	$+ \; 3\,H_2(g)$	$\rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$
Presión de equilibrio (atm)	0.432	0.928	x

Debido a que no se conoce la presión de equilibrio de NH_3, se le representa con x. En el equilibrio las presiones deben cumplir la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3} = \frac{x^2}{(0.432)(0.928)^3} = 1.45 \times 10^{-5}$$

Ahora se reacomoda la ecuación para despejar x:

$$x^2 = (1.45 \times 10^{-5})(0.432)(0.928)^3 = 5.01 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{5.01 \times 10^{-6}} = 2.24 \times 10^{-3}\ \text{atm} = P_{NH_3}$$

Comprobación Siempre es posible comprobar nuestra respuesta utilizándola para volver a calcular el valor de la constante de equilibrio:

$$K_p = \frac{(2.24 \times 10^{-3})^2}{(0.432)(0.928)^3} = 1.45 \times 10^{-5}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

A 500 K la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ tiene $K_p = 0.497$. En una mezcla en equilibrio a 500 K, la presión parcial de PCl_5 es 0.860 atm y la de PCl_3 es 0.350 atm. ¿Cuál es la presión parcial de Cl_2 en la mezcla en equilibrio?

Respuesta: 1.22 atm

En muchas situaciones se conoce el valor de la constante de equilibrio y las cantidades iniciales de todas las especies. Entonces se deben encontrar las cantidades de equilibrio. Resolver este tipo de problemas, en general, implica tratar al cambio de concentración como una variable. La estequiometría de la reacción permite conocer la relación entre los cambios de las cantidades de todos los reactivos y productos, como se ilustra en el ejercicio resuelto 15.12. Los cálculos con frecuencia involucran la fórmula cuadrática, como se verá en este ejercicio.

EJERCICIO RESUELTO 15.12 Cálculo de las concentraciones de equilibrio a partir de las concentraciones iniciales

Se llena un matraz de 1.000 L con 1.000 mol de $H_2(g)$ y 2.000 moles de $I_2(g)$ a 448 °C. El valor de la constante de equilibrio K_c para la reacción

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

es 50.5 a 448 °C. ¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio de H_2, I_2 y HI en moles por litro?

SOLUCIÓN

Análisis Se conocen el volumen de un recipiente, una constante de equilibrio y las cantidades iniciales de los reactivos en el recipiente, y se pide calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies.

Estrategia En este caso no se cuenta con ninguna de las concentraciones de equilibrio. Deben desarrollarse algunas expresiones que relacionen las concentraciones iniciales con las de equilibrio. El procedimiento es muy parecido, en muchos aspectos, al descrito en el ejercicio resuelto 15.9, en el cual se calculó una constante de equilibrio empleando concentraciones iniciales.

Solución Primero, se indican las concentraciones iniciales de H_2 e I_2:

$$[H_2] = 1.000\,M \quad \text{y} \quad [I_2] = 2.000\,M$$

Segundo, se elabora una tabla en la cual se registran las concentraciones iniciales:

	$H_2(g)$	$+ \; I_2(g)$	$\rightleftharpoons 2\,HI(g)$
Concentración inicial (M)	1.000	2.000	0
Cambio en la concentración (M)			
Concentración de equilibrio (M)			

Tercero, se utiliza la estequiometría de la reacción para determinar los cambios de concentración que ocurren conforme avanza la reacción hacia el equilibrio. Las concentraciones de H_2 y de I_2 disminuirán cuando se establezca el equilibrio, en tanto que la de HI aumentará. Se representa el cambio en la concentración de H_2 con la variable x. La ecuación química balanceada indica la relación entre los cambios en las concentraciones de los tres gases. Por cada x moles de H_2 que reacciona, x moles de I_2 se consumen y $2x$ moles de HI se producen:

	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2\ HI(g)$
Concentración inicial (M)	1.000	2.000	0
Cambio en la concentración (M)	$-x$	$-x$	$+2x$
Concentración de equilibrio (M)			

Cuarto, se emplean las concentraciones iniciales y los cambios en las concentraciones, como se indica por la estequiometría, para expresar las concentraciones de equilibrio. Con todas nuestras entradas, la tabla ahora se observa así:

	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2\ HI(g)$
Concentración inicial (M)	1.000	2.000	0
Cambio en la concentración (M)	$-x$	$-x$	$+2x$
Concentración de equilibrio (M)	$1.000 - x$	$2.000 - x$	$2x$

Quinto, se sustituyen las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio y se despeja x:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(1.000 - x)(2.000 - x)} = 50.5$$

Si tiene una calculadora para resolver ecuaciones, podrá despejar x directamente de esta ecuación. Si no, desarrolle esta expresión para obtener una ecuación cuadrática en x:

$$4x^2 = 50.5(x^2 - 3.000x + 2.000)$$
$$46.5x^2 - 151.5x + 101.0 = 0$$

La resolución de la ecuación cuadrática (apéndice A.3) da dos soluciones para x:

$$x = \frac{-(-151.5) \pm \sqrt{(-151.5)^2 - 4(46.5)(101.0)}}{2(46.5)} = 2.323 \text{ o } 0.935$$

Cuando se sustituye $x = 2.323$ en las expresiones para las concentraciones de equilibrio, se obtienen concentraciones *negativas* de H_2 y de I_2. Como una concentración negativa no tiene sentido físico, se omite esta solución. Entonces se emplea $x = 0.935$ para encontrar las concentraciones de equilibrio:

$$[H_2] = 1.000 - x = 0.065\ M$$
$$[I_2] = 2.000 - x = 1.065\ M$$
$$[HI] = 2x = 1.87\ M$$

Comprobación La solución se comprueba sustituyendo estos números en la expresión de la constante de equilibrio para asegurarnos de que se calculó correctamente la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1.87)^2}{(0.065)(1.065)} = 51$$

Comentario Siempre que utilice una ecuación cuadrática para resolver un problema de equilibrio, una de las soluciones de la ecuación dará lugar a concentraciones negativas y, por consiguiente, carece de significado físico. Rechace esta solución de la ecuación de segundo grado.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para el equilibrio $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, la constante de equilibrio K_p es 0.497 a 500 K. Se carga un cilindro de gas con $PCl_5(g)$ a 500 K a una presión inicial de 1.66 atm. ¿Cuáles son las presiones de equilibrio de PCl_5, PCl_3 y Cl_2 a esta temperatura?

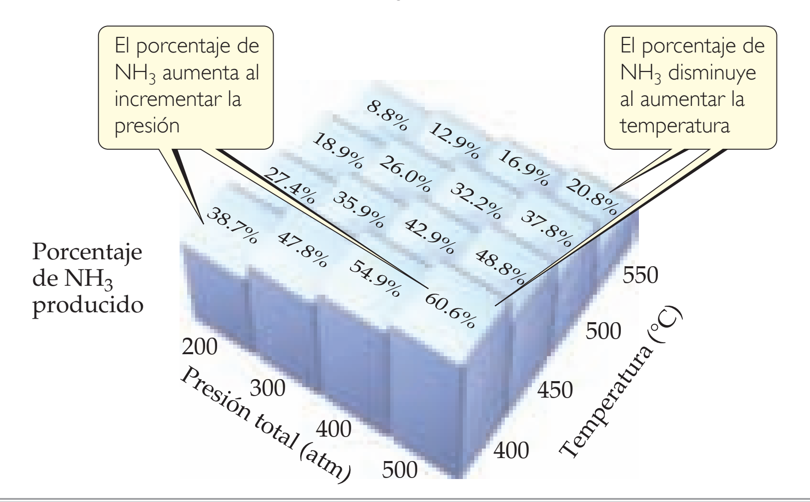
Respuesta: $P_{PCl_5} = 0.967$ atm; $P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = 0.693$ atm

15.7 PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

Muchos de los productos que se utilizan en la vida diaria se obtienen de la industria química. Los químicos y los ingenieros químicos dedican bastante tiempo y esfuerzo para maximizar la obtención de valiosos productos y para minimizar el desperdicio. Por ejemplo, cuando Haber desarrolló su proceso para producir amoniaco a partir de N_2 y H_2, investigó cómo variar las condiciones de la reacción para aumentar el rendimiento. Empleando los valores de la constante de equilibrio a diversas temperaturas, calculó las cantidades de equilibrio de NH_3 que se formaban en diferentes condiciones. Algunos de los resultados de Haber se

IMAGINE

¿Qué combinación de presión y temperatura debe utilizarse en la reacción para maximizar la producción de NH_3?



◀ **FIGURA 15.9 Efecto de la temperatura y la presión sobre la producción de NH_3 en el proceso Haber.** Cada mezcla se formó a partir de una mezcla de H_2 y N_2 en una relación molar 3:1.

muestran en la ▲ **FIGURA 15.9**. Observe que el porcentaje de NH_3 presente en el equilibrio disminuye cuando aumenta la temperatura, y aumenta cuando la presión se incrementa.

Podemos explicar estos efectos en términos de un principio que propuso por primera vez Henri-Louis Le Châtelier* (1850-1936), un químico industrial francés: *Si un sistema en equilibrio se perturba mediante un cambio de temperatura, presión o la concentración de uno de los componentes, el sistema desplazará su posición de equilibrio de manera que se contrarreste el efecto de la perturbación.*

Principio de Le Châtelier

Si un sistema en equilibrio se perturba por un cambio en la **concentración**, **presión** o **temperatura**, el sistema desplazará su posición de equilibrio de tal forma que contrarreste el efecto de la perturbación.

Concentración: Agregar o eliminar un reactivo o producto

Si una sustancia se agrega a un sistema en equilibrio, el sistema reacciona para consumir parte de la sustancia. Si una sustancia se elimina de un sistema, este reacciona para producir más cantidad de dicha sustancia.

Equilibrio inicial — Sustancia agregada — Equilibrio restablecido

Las sustancias reaccionan

Presión: La presión cambia por un cambio en el volumen

A temperatura constante, la reducción del volumen de una mezcla en equilibrio gaseoso causa que el sistema se desplace en la dirección que reduce el número de moles del gas.

Volumen inicial — Presión — El sistema se desplaza en la dirección de menos moles

Temperatura:

Si se aumenta la temperatura de un sistema en equilibrio, el sistema reacciona como si se hubiera agregado un reactivo a una reacción endotérmica o un producto a una reacción exotérmica. El equilibrio se traslada hacia la dirección que consume el "exceso de reactivo", a saber, el calor.

Endotérmica

T aumenta — *T* disminuye

La reacción se desplaza hacia la derecha — La reacción se desplaza hacia la izquierda

Exotérmica

T disminuye — *T* aumenta

La reacción se desplaza hacia la derecha — La reacción se desplaza hacia la izquierda

*Se pronuncia aproximadamente como "Le Shatlié".

En esta sección se emplea el principio de Le Châtelier para hacer predicciones cualitativas sobre la respuesta de un sistema en equilibrio a diversos cambios en las condiciones externas. Se consideran tres formas en las que es posible perturbar un equilibrio químico: **1.** agregar o eliminar un reactivo o producto, **2.** modificar la presión mediante un cambio de volumen y **3.** cambiar la temperatura.

Cambio en la concentración de un reactivo o producto

Un sistema en equilibrio dinámico está en un estado de balance. Cuando se alteran las concentraciones de las especies en la reacción, el equilibrio se desplaza hasta alcanzar un nuevo estado de balance. ¿Qué significa *desplazar*? Que las concentraciones del reactivo y del producto cambian en el tiempo para acomodar la nueva situación. *Desplazar no* significa que se altere la constante de equilibrio; la constante de equilibrio permanece igual. El principio de Le Châtelier establece que el desplazamiento se da en el sentido en que se minimiza o se reduce el efecto del cambio. Por consiguiente, *si un sistema químico está en equilibrio y se aumenta la concentración de una sustancia en la mezcla (ya sea un reactivo o un producto), el sistema reacciona para consumir parte de esa sustancia. A la inversa, si se disminuye la concentración de una sustancia, el sistema reacciona para producir parte de esa sustancia.*

No existe cambio en la constante de equilibrio cuando se alteran las concentraciones de los reactivos o productos. Como ejemplo, considere una vez más la mezcla N_2, H_2 y NH_3 en equilibrio:

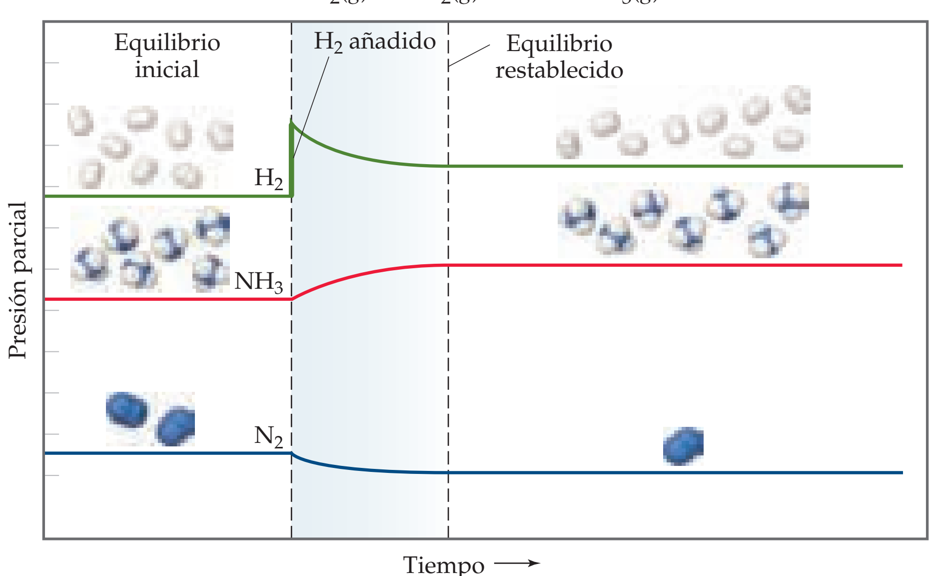
$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Agregar H_2 ocasiona que el sistema reaccione de manera que reduzca la concentración incrementada de H_2 (▼ **FIGURA 15.10**). Este cambio ocurre solo si la reacción consume H_2 y simultáneamente consume N_2 para formar más NH_3. Agregar N_2 a la mezcla en equilibrio de igual forma ocasiona un desplazamiento hacia una mayor producción de NH_3. La eliminación de NH_3 también provoca un desplazamiento hacia una mayor producción de NH_3, mientras que *agregar* NH_3 al sistema en equilibrio causa que la reacción se desplace en el sentido que reduzca la concentración aumentada de NH_3: parte del amoniaco añadido se descompone para formar N_2 y H_2.

Por lo tanto, en la reacción Haber, eliminar NH_3 de una mezcla en equilibrio de N_2, H_2 y NH_3 ocasiona que la reacción se desplace hacia la derecha para formar más NH_3. Si el NH_3 se extrae continuamente, el rendimiento de NH_3 aumenta de manera considerable. En la producción industrial de amoniaco, el NH_3 se extrae continuamente licuándolo en forma

IMAGINE

¿Por qué la concentración de nitrógeno disminuye después de agregar hidrógeno?



▶ **FIGURA 15.10 Efecto de agregar H_2 a una mezcla en equilibrio de N_2, H_2 y NH_3.** La adición de H_2 ocasiona que la reacción se desplace hacia la derecha, consumiendo parte de H_2 para producir más NH_3.

▲ **FIGURA 15.11** **Diagrama de la producción industrial de amoniaco.** El $H_2(g)$ y el $N_2(g)$ entrantes se calientan a aproximadamente 500 °C y pasan sobre un catalizador. Cuando se enfría la mezcla resultante de N_2, H_2 y NH_3, se permite que el NH_3 se licue eliminándolo de la mezcla; de esta manera, se desplaza la reacción para producir más NH_3.

selectiva (▲ **FIGURA 15.11**). (El punto de ebullición de NH_3, −33 °C, es mucho más elevado que el de N_2, −196 °C, y que el de H_2, −253 °C. El NH_3 líquido se elimina, mientras que el N_2 y H_2 se reciclan para formar más NH_3. Como resultado de que el producto se elimine de manera continua, la reacción se realiza prácticamente hasta completarse.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué ocurre con el equilibrio $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ si
a) se agrega O_2 al sistema,
b) se extrae NO?

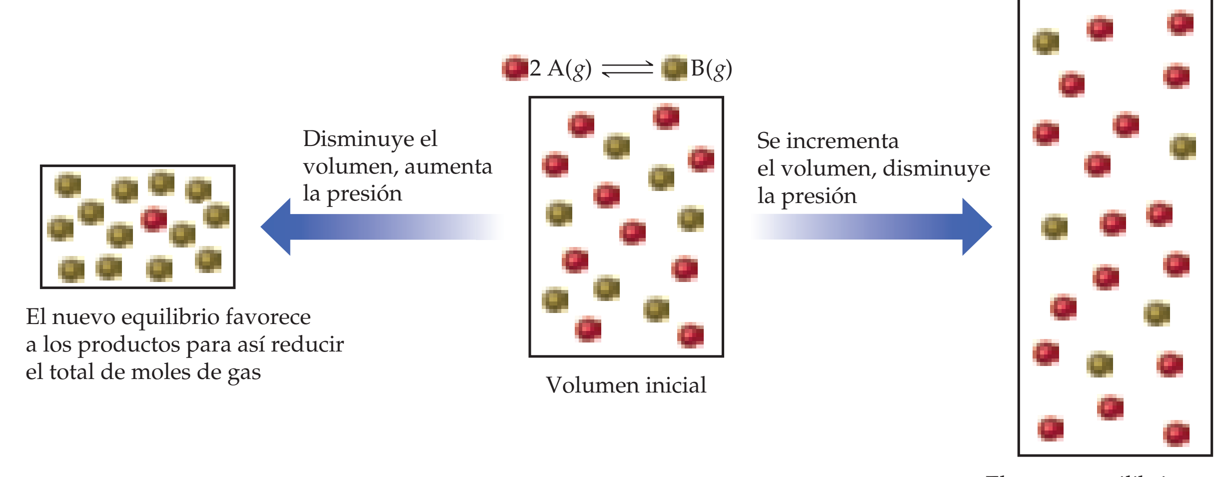
Efectos de los cambios de volumen y presión

Si un sistema que contiene uno o más gases se encuentra en equilibrio y se disminuye su volumen, y por consiguiente aumenta su presión total, el principio de Le Châtelier indica que el sistema responde desplazando su posición de equilibrio para reducir la presión. Un sistema puede reducir su presión disminuyendo el número total de moléculas gaseosas (menos moléculas de gas ejercen menos presión). Así, a temperatura constante, *reducir el volumen de una mezcla en equilibrio gaseoso ocasiona que el sistema se desplace en la dirección que reduce el número de moles de gas*. Aumentar el volumen ocasiona un desplazamiento en la dirección que produce más moléculas de gas (▶ **FIGURA 15.12**).



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué ocurre con el equilibrio $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ > si el volumen del sistema aumenta?



▲ **FIGURA 15.12 Presión y el principio de Le Châtelier.**

En la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, se consumen cuatro moléculas de reactivo por cada dos moléculas de producto generado. En consecuencia, un aumento en la presión (causado por una disminución de volumen) desplaza a la reacción en la dirección en que produce menos moléculas de gas, lo que da lugar a la formación de más NH_3, como se indica en la figura 15.9. En la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$, el número de moléculas de los productos gaseosos (dos) es igual al número de moléculas de los reactivos gaseosos; por consiguiente, cambiar la presión no modifica la posición de equilibrio.

Es importante recordar que los cambios presión-volumen *no* modifican el valor de K, siempre y cuando la temperatura permanezca constante. Sin embargo, estos cambios modifican las presiones parciales de las sustancias gaseosas. En el ejercicio resuelto 15.8, se calculó $K_p = 2.79 \times 10^{-5}$ para la reacción de Haber, $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, en el caso de una mezcla en equilibrio a 472 °C que contenía 7.38 atm de H_2, 2.46 atm de N_2 y 0.166 atm de NH_3. Considere qué ocurre cuando de repente reducimos el volumen del sistema a la mitad. Si no hubiera desplazamiento del equilibrio, este cambio de volumen ocasionaría que se duplicaran las presiones parciales de todas las sustancias, dando $P_{H_2} = 14.76$ atm, $P_{N_2} = 4.92$ atm y $P_{NH_3} = 0.332$ atm. El cociente de reacción entonces ya no sería igual a la constante de equilibrio:

$$Q_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3} = \frac{(0.332)^2}{(4.92)(14.76)^3} = 6.97 \times 10^{-6} \neq K_p$$

Como $Q_p < K_p$, el sistema ya no está en equilibrio. El equilibrio se restablecería aumentando P_{NH_3} o disminuyendo P_{N_2} y P_{H_2} hasta que $Q_p = K_p = 2.79 \times 10^{-5}$. Por lo tanto, el equilibrio se desplaza hacia la derecha de la reacción, como predice el principio de Le Châtelier.

Es posible modificar la presión de un sistema en el cual ocurre una reacción química, sin cambiar su volumen. Por ejemplo, la presión aumenta si se agregan al sistema cantidades adicionales de cualquiera de los componentes reactivos. Ya se ha visto cómo tratar un cambio en la concentración de un reactivo o producto. La presión total en el recipiente de reacción también podría aumentarse añadiendo un gas no implicado con el equilibrio. Por ejemplo, podría agregarse argón al sistema de amoniaco en equilibrio. El argón no alteraría las presiones parciales de ninguno de los componentes reactivos y, por lo tanto, no ocasionaría un desplazamiento del equilibrio.

Efecto de los cambios de temperatura

Los cambios en las concentraciones o en las presiones parciales desplazan el equilibrio sin modificar el valor de la constante de equilibrio. Por el contrario, casi todas las constantes de equilibrio cambian de valor al cambiar la temperatura. Por ejemplo, considere el equilibrio

establecido cuando el cloruro de cobalto(II) ($CoCl_2$) se disuelve en ácido clorhídrico, HCl(*ac*), en la reacción endotérmica:

$$\underset{\text{Rosa pálido}}{Co(H_2O)_6^{2+}(ac)} + 4\,Cl^-(ac) \rightleftharpoons \underset{\text{Azul intenso}}{CoCl_4^{2-}(ac)} + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H > 0 \qquad [15.24]$$

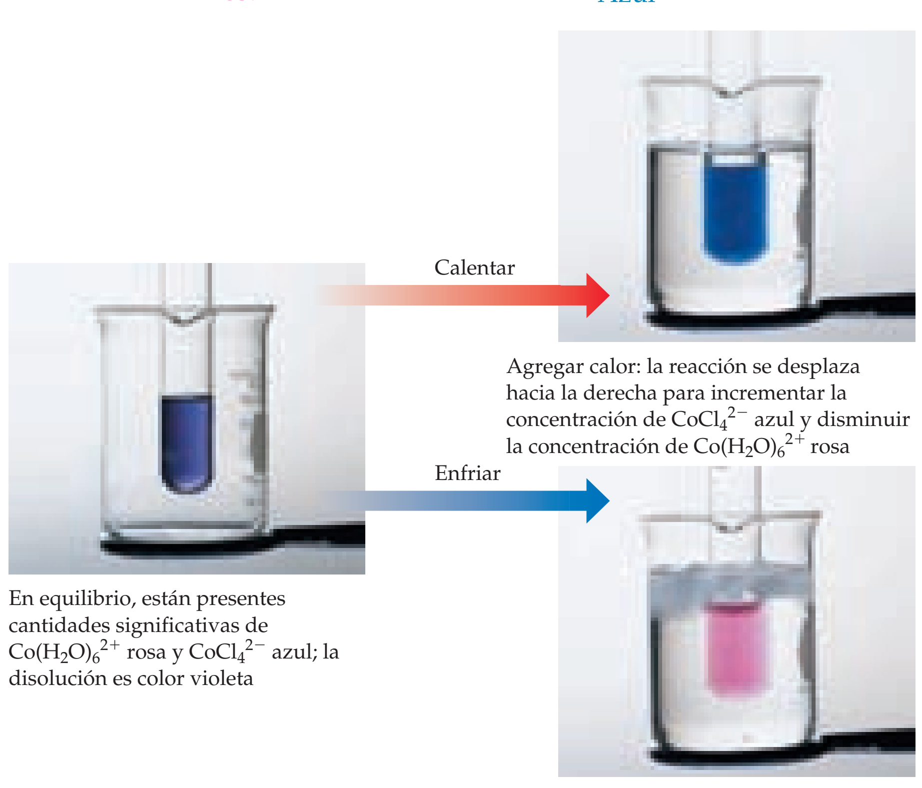
Debido a que $Co(H_2O)_6^{2+}$ es rosa y $CoCl_4^{2-}$ es azul, la posición de este equilibrio es fácil de distinguir a partir del color de la disolución (▼ **FIGURA 15.13**). Cuando se calienta la disolución, se torna azul, lo que indica que el equilibrio se ha desplazado para formar más $CoCl_4^{2-}$. Cuando se enfría la disolución, se genera una disolución rosa, lo cual indica que el equilibrio se desplazó para producir más $Co(H_2O)_6^{2+}$. Es posible monitorear esta reacción mediante métodos espectroscópicos, midiendo la concentración de todas las especies a diferentes temperaturas. (Sección 14.2) Entonces se calcula la constante de equilibrio para cada temperatura. ¿Cómo se explica el hecho de que las constantes de equilibrio y, por lo tanto, la posición de equilibrio dependan de la temperatura?

Del principio de Le Châtelier se deducen las reglas de la relación entre K y la temperatura. Una forma de hacer esto es considerando al calor como un agente químico. En una reacción *endotérmica* (que absorbe calor) se considera que el calor es un *reactivo*, y en una reacción *exotérmica* (que libera calor) se considera que es un *producto*:

Endotérmica: Reactivos + *calor* $\rightleftharpoons$ productos

Exotérmica: Reactivos $\rightleftharpoons$ productos + *calor*

Cuando aumenta la temperatura de un sistema en equilibrio, el sistema reacciona como si se agregara un reactivo a una reacción endotérmica o un producto a una reacción exotérmica. El equilibrio se desplaza en la dirección en que consume al reactivo en exceso (o producto), es decir, el calor.



◀ **FIGURA 15.13 Temperatura y el principio de Le Châtelier.**

PIÉNSELO UN POCO

Utilice el principio de Le Châtelier para explicar por qué la presión de vapor de equilibrio de un líquido se incrementa cuando la temperatura aumenta.

En una reacción endotérmica, como la ecuación 15.24, el calor se absorbe a medida que los reactivos se convierten en productos. Así, incrementar la temperatura ocasiona que el equilibrio se desplace hacia la derecha, en la dirección en que se forman más productos, y *K* aumenta. En una reacción exotérmica, ocurre lo opuesto: el calor se produce a medida que los reactivos se convierten en productos. Así, el incremento en la temperatura causa que el equilibrio se mueva hacia la izquierda, en la dirección en que se forman más reactivos, y *K* disminuye.

Endotérmica: Aumentar *T* da por resultado que *K* aumente.

Exotérmica: Aumentar *T* da por resultado que *K* disminuya.

Enfriar una reacción tiene el efecto contrario. Al disminuir la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia el lado que produce calor. De esta manera, enfriar una reacción endotérmica ocasiona que el equilibrio se mueva hacia la izquierda, y *K* disminuye, como se muestra en la figura 15.13; al enfriar una reacción exotérmica el equilibrio se desplaza hacia la derecha y *K* aumenta.

EJERCICIO RESUELTO 15.13 **Uso del principio de Le Châtelier para predecir los desplazamientos en el equilibrio**

Considere el equilibrio

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 58.0 \text{ kJ}$$

¿En qué dirección se desplazará el equilibrio cuando ***a***) se agrega N_2O_4, ***b***) se elimina el NO_2, ***c***) la presión aumenta por la adición de $N_2(g)$, ***d***) el volumen aumenta, ***e***) la temperatura disminuye?

SOLUCIÓN

Análisis Se describe una serie de cambios para aplicar a un sistema en equilibrio y se pide predecir qué efecto tendrán sobre la posición del equilibrio.

Estrategia Se utiliza el principio de Le Châtelier para determinar los efectos de cada uno de estos cambios.

Solución

a) El sistema se ajustará para disminuir la concentración de N_2O_4 agregado, así que el equilibrio se desplaza hacia la derecha, en la dirección de los productos.

b) El sistema se ajustará a la eliminación de NO_2 desplazándose hacia el lado que produce más NO_2; entonces, el equilibrio se mueve hacia la derecha.

c) La adición de N_2 incrementará la presión total del sistema, pero el N_2 no está implicado en la reacción. Por lo tanto, las presiones parciales de NO_2 y de N_2O_4 no se modifican, y no existe desplazamiento en la posición del equilibrio.

d) Si el volumen aumenta, el sistema se desplazará en el sentido que ocupa un volumen mayor (más moléculas de gas); así, el equilibrio se mueve hacia la derecha.

e) La reacción es endotérmica, de modo que el calor se considera como un agente del lado izquierdo de la ecuación. Al disminuir la temperatura, el equilibrio se desplazará en la dirección que produce calor, de manera que el equilibrio se mueve a la izquierda, hacia la formación de más N_2O_4. Observe que solo este último cambio influye en el valor de la constante de equilibrio, *K*.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para la reacción

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 87.9 \text{ kJ}$$

¿en qué dirección se desplazará el equilibrio cuando ***a***) se elimina $Cl_2(g)$, ***b***) disminuye la temperatura, ***c***) aumenta el volumen del sistema de reacción a temperatura constante, ***d***) se agrega $PCl_3(g)$?

Respuestas: ***a***) derecha, ***b***) izquierda, ***c***) derecha, ***d***) izquierda

EJERCICIO RESUELTO 15.14 Predicción del efecto de la temperatura sobre *K*

***a*)** Utilizando los datos del calor de formación estándar del apéndice C, determine el cambio de entalpía estándar para la reacción

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

***b*)** Determine cómo debería cambiar con la temperatura la constante de equilibrio de esta reacción.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar el cambio de entalpía estándar de una reacción y cómo la constante de equilibrio de la reacción varía con la temperatura.

Estrategia ***a*)** Las entalpías de formación estándar permiten calcular el $\Delta H°$ de la reacción. ***b*)** Luego se aplica el principio de Le Châtelier para determinar qué efecto tendrá la temperatura sobre la constante de equilibrio.

Solución

***a*)** Recuerde que el cambio de entalpía estándar para una reacción está dado mediante la suma de las entalpías de formación molares estándar de los productos, cada una multiplicada por su coeficiente en la ecuación química balanceada, menos las mismas cantidades para los reactivos. (Sección 5.7) A 25 °C, ΔH_f° para $NH_3(g)$ es -46.19 kJ/mol. Por definición, los valores de ΔH_f° para $H_2(g)$ y $N_2(g)$ son iguales a cero porque las entalpías de formación de los elementos en sus estados normales a 25 °C están definidas como cero (Sección 5.7). Debido a que se forman 2 moles de NH_3, el cambio de entalpía total es

$$(2\text{ mol})(-46.19\text{ kJ/mol}) - 0 = -92.38\text{ kJ}$$

***b*)** Debido a que la reacción directa es exotérmica, el calor se considera como un producto de reacción. Un incremento en la temperatura provoca que la reacción se desplace en el sentido de menos NH_3 y de más N_2 y H_2. Este efecto se aprecia en los valores de K_p presentados en la ▶ **TABLA 15.2**. Observe que K_p se modifica de manera significativa con los cambios de temperatura y que es más grande a temperaturas más bajas.

Comentario El hecho de que K_p para la formación de NH_3 a partir de N_2 y H_2 disminuya al aumentar la temperatura es un asunto de gran importancia práctica. Para formar NH_3 a una velocidad razonable se requiere de temperaturas elevadas. Sin embargo, a temperaturas altas, la constante de equilibrio es menor, así que el porcentaje de conversión de NH_3 es más pequeño. Para compensar esto, se requieren presiones altas debido a que favorecen la formación de NH_3.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Empleando los datos termodinámicos del apéndice C, determine el cambio de entalpía para la reacción

$$2\,POCl_3(g) \rightleftharpoons 2\,PCl_3(g) + O_2(g)$$

Utilice este resultado para determinar cómo debe cambiar con la temperatura la constante de equilibrio de la reacción.

Respuesta: $\Delta H° = 508.3$ kJ; la constante de equilibrio aumentará con el incremento de temperatura

TABLA 15.2 • Variación de K_p con la temperatura para $N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$

Temperatura (°C)	K_p
300	4.34×10^{-3}
400	1.64×10^{-4}
450	4.51×10^{-5}
500	1.45×10^{-5}
550	5.38×10^{-6}
600	2.25×10^{-6}

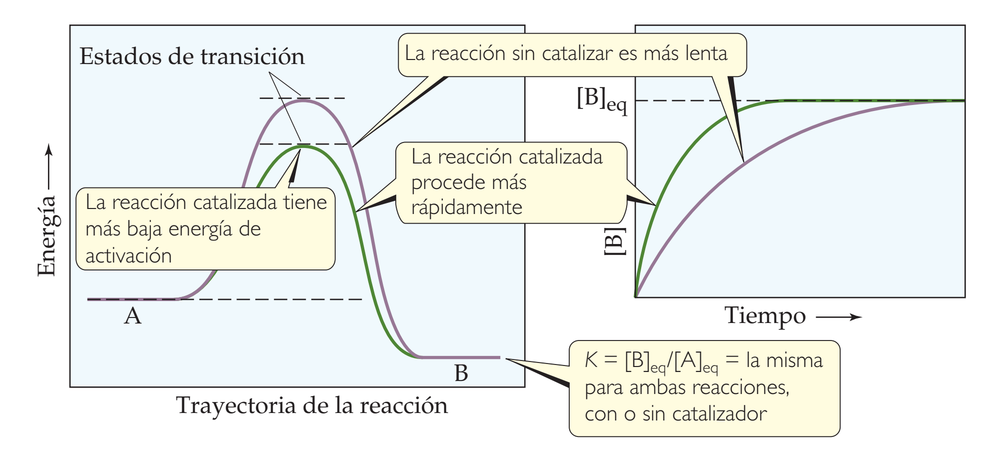
Efecto de los catalizadores

¿Qué sucede si se agrega un catalizador a un sistema químico en equilibrio? Como se muestra en la ▶ **FIGURA 15.14**, (Figura 14.23) un catalizador disminuye la barrera de activación entre los reactivos y los productos. Las energías de activación de las reacciones directa e inversa disminuyen. Por lo tanto, el catalizador aumenta las velocidades tanto de la reacción directa como de la inversa. Puesto que K es la razón de las constantes de velocidad directa e inversa para una reacción, se predice correctamente que la presencia de un catalizador cambia la *velocidad* de reacción, pero no afecta el valor numérico de K (figura 15.14). Así, *un catalizador aumenta la velocidad a la que se alcanza el equilibrio, pero no modifica la composición de la mezcla en equilibrio*.

La velocidad a la cual una reacción se aproxima al equilibrio es un importante asunto práctico. Como ejemplo, de nuevo considere la síntesis de amoniaco a partir de N_2 y H_2. Al diseñar su proceso, Haber tuvo que tratar con una rápida disminución de la constante de equilibrio al aumentar la temperatura (tabla 15.2). A temperaturas lo suficientemente altas para alcanzar una velocidad de reacción satisfactoria, la cantidad de amoniaco que se forma

IMAGINE

¿Qué tanto más rápida es la reacción catalizada en comparación con la reacción sin catalizar?



▲ **FIGURA 15.14 Un catalizador incrementa la velocidad con que se alcanza el equilibrio, pero no altera la composición global de la mezcla en equilibrio.**

es demasiado pequeña. La solución a este dilema fue desarrollar un catalizador capaz de ocasionar un acercamiento razonablemente rápido al equilibrio a una temperatura suficientemente baja, de modo que la constante de equilibrio permaneciera con un valor alto. Así, Haber se dedicó a investigar el desarrollo de un catalizador adecuado.

Después de probar con diferentes sustancias para ver cuál sería la más eficaz, Carl Bosch (véase “La química en acción: El proceso Haber”, p. 615) lo logró con una mezcla de hierro y óxidos metálicos; en la actualidad aún se utilizan variantes de las formulaciones originales del catalizador. Estos catalizadores hicieron posible obtener un acercamiento razonablemente rápido al equilibrio a temperaturas de 400 a 500 °C, con presiones de 200 a 600 atm. Se necesitan presiones elevadas para lograr una cantidad satisfactoria de NH_3 en el equilibrio. Si los químicos y los ingenieros químicos pudieran identificar un catalizador que diera una reacción lo suficientemente rápida a temperaturas más bajas que 400 °C, sería posible obtener la misma cantidad de conversión de equilibrio a presiones mucho más bajas que en el intervalo de 200 a 600 atm. Esto permitiría obtener grandes ahorros en el costo del equipo de alta presión que se emplea actualmente en la síntesis de amoniaco.

Como se indica en la sección 15.2, nuestra demanda de nitrógeno como fertilizante ha crecido globalmente, por lo que la fijación de nitrógeno es un proceso de creciente importancia.



PIÉNSELO UN POCO

¿Agregar un catalizador tiene alguna influencia sobre la posición de un equilibrio?

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO Conjunción de conceptos

A temperaturas cercanas a los 800 °C, el vapor que pasa sobre el coque (una forma de carbono que se obtiene a partir del carbón) reacciona para formar CO y H_2:

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

La mezcla de gases resultante es un combustible industrial muy importante llamado *gas agua*. ***a***) A 800 °C la constante de equilibrio para esta reacción es $K_p = 14.1$. ¿Cuáles son las presiones parciales de equilibrio de H_2O, CO y H_2 en la mezcla en equilibrio a esta temperatura si se inicia con carbono sólido y 0.100 moles de H_2O en un recipiente de 1.00 L? ***b***) ¿Cuál es la cantidad mínima de carbono necesaria para alcanzar el equilibrio en tales condiciones? ***c***) ¿Cuál es la presión total de equilibrio en el recipiente? ***d***) A 25 °C el valor de K_p para esta reacción es 1.7×10^{-21}. ¿Se trata de una reacción exotérmica o endotérmica? ***e***) ¿Para producir la máxima cantidad de CO y H_2 en equilibrio es necesario aumentar o disminuir la presión del sistema?

SOLUCIÓN

a) Para determinar las presiones parciales de equilibrio, se emplea la ecuación del gas ideal; primero se obtiene la presión parcial inicial del hidrógeno.

$$P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}RT}{V} = \frac{(0.100\text{ mol})(0.08206\text{ L-atm/mol-K})(1073\text{ K})}{1.00\text{ L}} = 8.81\text{ atm}$$

Luego, se elabora una tabla con las presiones parciales iniciales y sus cambios a medida que se alcanza el equilibrio:

	$C(s)$ +	$H_2O(g)$ $\rightleftharpoons$	$CO(g)$ +	$H_2(g)$
Presión parcial inicial (atm)		8.81	0	0
Cambio en la presión parcial (atm)		$-x$	$+x$	$+x$
Presión parcial de equilibrio (atm)		$8.81 - x$	x	x

No existen entradas en la tabla debajo de $C(s)$ porque el reactivo, que es un sólido, no aparece en la expresión de la constante de equilibrio. Al sustituir las presiones parciales de equilibro de las otras especies en la expresión de la constante de equilibrio de la reacción, resulta

$$K_p = \frac{P_{CO}P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{(x)(x)}{(8.81 - x)} = 14.1$$

Al multiplicar todo por el denominador se obtiene una ecuación cuadrática en x:

$$x^2 = (14.1)(8.81 - x)$$
$$x^2 + 14.1x - 124.22 = 0$$

Al despejar x de esta ecuación empleando la fórmula cuadrática, se deduce que $x = 6.14$ atm. Así, las presiones parciales de equilibrio son $P_{CO} = x = 6.14$ atm, $P_{H_2} = x = 6.14$ atm, y $P_{H_2O} = (8.81 - x) = 2.67$ atm.

b) El inciso *a*) muestra que $x = 6.14$ atm de H_2O deben reaccionar para que el sistema alcance el equilibrio. Se utiliza la ecuación del gas ideal para convertir esta presión parcial a una cantidad de moles.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(6.14\text{ atm})(1.00\text{ L})}{(0.08206\text{ L-atm/mol-K})(1073\text{ K})} = 0.0697\text{ mol}$$

Entonces, para alcanzar el equilibrio, deben reaccionar 0.0697 moles de H_2O y la misma cantidad de C. Como resultado, debe haber al menos 0.0697 moles de C (0.836 g C) presente entre los reactivos al inicio de la reacción.

c) La presión total de equilibrio en el recipiente es simplemente la suma de las presiones parciales de equilibrio:

$$P_{total} = P_{H_2O} + P_{CO} + P_{H_2} = 2.67\text{ atm} + 6.14\text{ atm} + 6.14\text{ atm} = 14.95\text{ atm}$$

d) Al analizar el principio de Le Châtelier, se vio que las reacciones endotérmicas muestran un aumento de K_p al incrementar la temperatura. Debido a que la constante de equilibrio para esta reacción aumenta al incrementarse la temperatura, la reacción debe ser endotérmica. A partir de las entalpías de formación que se presentan en el apéndice C, se puede comprobar nuestra predicción mediante el cálculo del cambio de entalpía para la reacción, $\Delta H° = \Delta H_f°(CO(g)) + \Delta H_f°(H_2(g)) - \Delta H_f°(C(s, \text{grafito})) - \Delta H_f°(H_2O(g)) = +131.3$ KJ. El signo positivo de $\Delta H°$ indica que la reacción es endotérmica.

e) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, una disminución en la presión ocasiona que un equilibrio gaseoso se desplace hacia el lado de la ecuación con el mayor número de moles de gas. En este caso, existen dos moles de gas en el lado de los productos y solamente uno en el lado de los reactivos. Por lo tanto, la presión debería disminuir para maximizar el rendimiento de CO y H_2.

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Control de las emisiones de óxido nítrico

La formación de NO a partir de N_2 y de O_2,

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons NO(g) \qquad \Delta H° = 90.4 \text{ kJ} \qquad [15.25]$$

constituye un ejemplo interesante de la importancia práctica de los cambios en las constantes de equilibrio y de las velocidades de reacción con la temperatura. Al aplicar el principio de Le Châtelier a esta reacción endotérmica y considerando al calor como un reactivo, se deduce que un aumento en la temperatura desplaza el equilibrio en la dirección de mayor formación de NO. La constante de equilibrio K_p para la formación de 1 mol de NO a partir de sus elementos a 300 K es de tan solo 1×10^{-15} (▶ **FIGURA 15.15**). Sin embargo, a 2400 K, la constante de equilibrio es aproximadamente 0.05, casi 10^{13} veces más grande que el valor para 300 K.

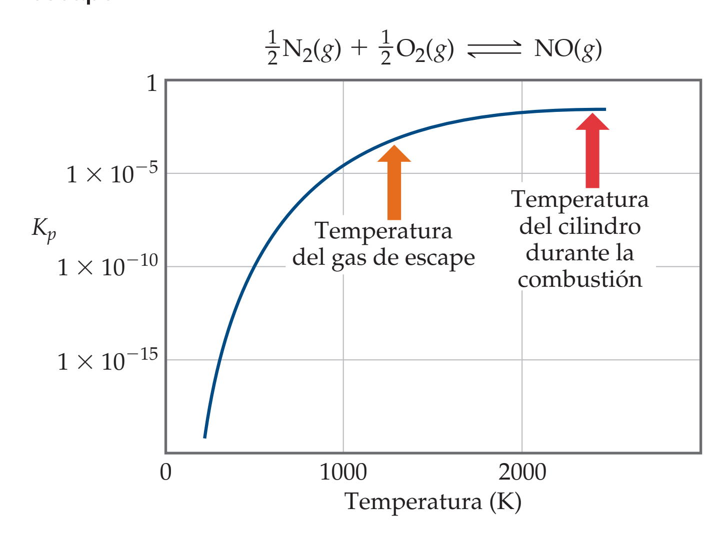
La figura 15.15 ayuda a explicar por qué el NO es un problema de contaminación. En el cilindro de un moderno motor de automóvil de alta compresión, la temperatura durante la etapa del ciclo en la que se quema el combustible llega a ser de aproximadamente 2400 K. Además, hay un gran exceso de aire en el cilindro. Estas condiciones favorecen la formación de NO. Sin embargo, después de la combustión, los gases se enfrían con rapidez. Conforme la temperatura desciende, el equilibrio en la ecuación 15.25 se mueve hacia la izquierda (porque se está eliminando el reactivo calor). Las temperaturas más bajas también significan que la velocidad de la reacción disminuye, así que el NO formado a 2400 K está esencialmente "congelado" de esa forma mientras el gas se enfría.

Los gases que escapan del cilindro están todavía bastante calientes, quizás a unos 1200 K. A esta temperatura, como se muestra en la figura 15.15, la constante de equilibrio para la formación de NO es alrededor de 5×10^{-4}, mucho menor que el valor a 2400 K. Sin embargo, la velocidad de conversión de NO a N_2 y O_2 es demasiado lenta para permitir que se pierda mucho NO antes de que los gases se enfríen todavía más.

Como se analiza en el recuadro "La química en acción" de la sección 14.7, uno de los objetivos de los convertidores catalíticos de los automóviles es lograr la conversión rápida de NO a N_2 y O_2 a la temperatura del gas de escape. Se han desarrollado algunos catalizadores para esta reacción que son razonablemente eficaces en las duras condiciones que se presentan en los sistemas de escape. De cualquier manera, los científicos e ingenieros están en continua búsqueda de nuevos materiales que proporcionen una catálisis aún más eficaz de la descomposición de los óxidos de nitrógeno.

IMAGINE

Estime el valor de K_p a 1200 K, la temperatura del gas de escape.



▲ **FIGURA 15.15 Equilibrio y temperatura.** La constante de equilibrio aumenta al incrementar la temperatura porque la reacción es endotérmica. Es necesario utilizar una escala logarítmica para K_p debido a que los valores cambian en un intervalo muy grande.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 15.1 Una reacción química puede alcanzar un estado en el cual los procesos directo e inverso se lleven a cabo a la misma velocidad. Esta condición se llama **equilibrio químico**, y da por resultado la formación de una mezcla en equilibrio de los reactivos y los productos de la reacción. La composición de una mezcla en equilibrio no cambia con el tiempo si la temperatura se mantiene constante.

SECCIÓN 15.2 Un equilibrio que se utiliza a lo largo de este capítulo es la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$. Dicha reacción es la base del **proceso Haber** para la producción de amoniaco. La relación entre las concentraciones de los reactivos y de los productos de un sistema en equilibrio está dada por la **ley de acción de masas**. Para una ecuación de equilibrio de la forma $a\,A + b\,B \rightleftharpoons d\,D + e\,E$, la **expresión de la constante de equilibrio** se escribe como

$$K_c = \frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b}$$

donde K_c es una constante llamada la **constante de equilibrio**. Cuando el sistema en equilibrio de interés consta de gases, con frecuencia es conveniente expresar las concentraciones de los reactivos y de los productos en términos de las presiones de los gases:

$$K_p = \frac{(P_D)^d(P_E)^e}{(P_A)^a(P_B)^b}$$

K_c y K_p están relacionados por la expresión $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$.

SECCIÓN 15.3 El valor de la constante de equilibrio cambia con la temperatura. Un valor grande de K_c indica que la mezcla en equilibrio

contiene más productos que reactivos y, por tanto, se desplaza hacia el lado de los productos de la ecuación. Un valor pequeño de la constante de equilibrio significa que la mezcla en equilibrio contiene menos productos que reactivos, de manera que se desplaza hacia el lado de los reactivos. La expresión de la constante de equilibrio y la constante de equilibrio de la reacción inversa son los recíprocos de los valores de la reacción directa. Si una reacción es la suma de dos o más reacciones, su constante de equilibrio será el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.

SECCIÓN 15.4 Los equilibrios en los que todas las sustancias se encuentran en la misma fase se llaman **equilibrios homogéneos**; en los **equilibrios heterogéneos** se presentan dos o más fases. Las concentraciones de sólidos y líquidos puros se omiten de la expresión de la constante de equilibrio en el caso de un equilibrio heterogéneo.

SECCIÓN 15.5 Si se conocen las concentraciones de todas las especies en un equilibrio, es posible utilizar la expresión de la constante de equilibrio para calcular la constante de equilibrio. Los cambios en las concentraciones de los reactivos y de los productos en vías de alcanzar el equilibrio se rigen por la estequiometría de la reacción.

SECCIÓN 15.6 El **cociente de reacción**, Q, se obtiene al sustituir las concentraciones o las presiones parciales de los reactivos y de los productos en la expresión de la constante de equilibrio en cualquier momento de la reacción. Si el sistema está en equilibrio, $Q = K$. Sin embargo, si $Q \neq K$, el sistema no está en equilibrio. Cuando $Q < K$, la reacción se desplazará hacia el equilibrio mediante la formación de más productos (la reacción procede de izquierda a derecha); cuando $Q > K$, la reacción avanzará de derecha a izquierda. Conocer el valor de K permite calcular las cantidades de equilibrio de los reactivos y de los productos, con frecuencia mediante la resolución de una ecuación en la cual la incógnita es el cambio en una presión parcial o en la concentración.

SECCIÓN 15.7 El **principio de Le Châtelier** establece que si se perturba un sistema en equilibrio, el equilibrio se desplazará para minimizar la influencia perturbadora. Según este principio, si se agrega un reactivo o un producto a un sistema en equilibrio, el equilibrio se moverá para consumir la sustancia agregada. Los efectos de eliminar reactivos o productos y de cambiar la presión o el volumen de una reacción se deducen de manera similar. Por ejemplo, si se reduce el volumen del sistema, el equilibrio se desplazará en la dirección que disminuye el número de moléculas gaseosas. El cambio de entalpía de una reacción indica cómo influye un aumento de temperatura en el equilibrio: para una reacción endotérmica, un incremento en la temperatura mueve el equilibrio hacia la derecha; para una reacción exotérmica, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda. Los catalizadores afectan la rapidez con la que se alcanza el equilibrio, pero no influyen en la magnitud de K.

HABILIDADES CLAVE

- Comprender qué significa el equilibrio químico y cómo se relaciona con las velocidades de la reacción. (Sección 15.1)
- Escribir la expresión de la constante de equilibrio para cualquier reacción. (Sección 15.2)
- Relacionar K_c y K_p. (Sección 15.2)
- Relacionar la magnitud de una constante de equilibrio con las cantidades relativas de los reactivos y de los productos presentes en una mezcla en equilibrio. (Sección 15.3)
- Manipular la constante de equilibrio para reflejar los cambios en la ecuación química. (Sección 15.3)
- Escribir la expresión de la constante de equilibrio para una reacción heterogénea. (Sección 15.4)
- Calcular una constante de equilibrio a partir de mediciones de las concentraciones. (Sección 15.5)
- Predecir la dirección de una reacción dadas la constante de equilibrio y las concentraciones de los reactivos y de los productos. (Sección 15.6)
- Calcular las concentraciones de equilibrio dadas la constante de equilibrio y todas las concentraciones de equilibrio excepto una. (Sección 15.6)
- Calcular las concentraciones de equilibrio dadas la constante de equilibrio y las concentraciones iniciales. (Sección 15.6)
- Comprender cómo el cambio de las concentraciones, del volumen o de la temperatura de un sistema en equilibrio influye en la posición de equilibrio. (Sección 15.7)

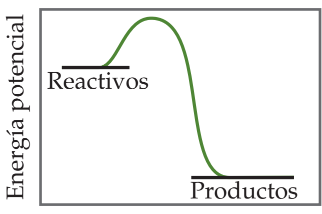
ECUACIONES CLAVE

- $K_c = \dfrac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b}$ [15.8] Expresión de la constante de equilibrio para una reacción general del tipo $a\,A + b\,B \rightleftharpoons d\,D + e\,E$; las concentraciones son solo concentraciones de equilibrio
- $K_p = \dfrac{(P_D)^d(P_E)^e}{(P_A)^a(P_B)^b}$ [15.11] Expresión de la constante de equilibrio en términos de las presiones parciales de equilibrio
- $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ [15.14] Relación de la constante de equilibrio basada en las presiones con la constante de equilibrio basada en la concentración
- $Q_c = \dfrac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b}$ [15.23] Cociente de reacción. Las concentraciones son para cualquier tiempo dado durante una reacción. Si las concentraciones se encuentran en equilibrio, entonces $Q_c = K_c$

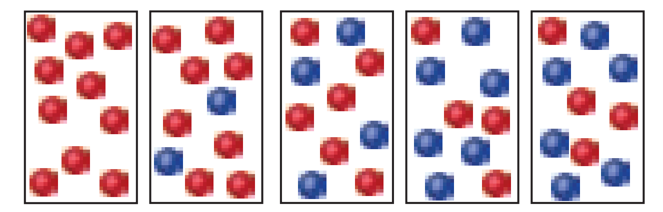
EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

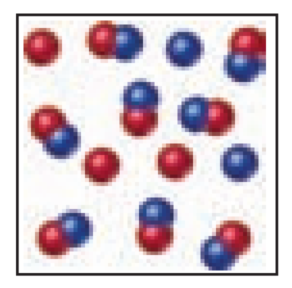
15.1 ***a***) De acuerdo con el siguiente perfil de energía, prediga si $k_f > k_r$ o $k_f < k_r$. ***b***) Usando la ecuación 15.5, prediga si la constante de equilibrio para el proceso es mayor o menor que 1. [Sección 15.1]



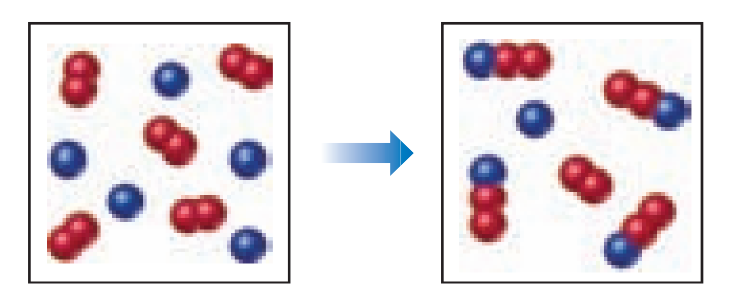
15.2 Los siguientes diagramas representan una reacción hipotética $A \longrightarrow B$; A está representada mediante esferas rojas y B está representada por las esferas azules. La secuencia de izquierda a derecha representa al sistema con el paso del tiempo. ¿Los diagramas indican que el sistema alcanza un estado de equilibrio? Explique. [Secciones 15.1 y 15.2]



15.3 El siguiente diagrama representa una mezcla en equilibrio producida para una reacción del tipo $A + X \rightleftharpoons AX$. Si el volumen es de 1 L, ¿K es mayor o menor que 1? [Sección 15.2]



15.4 El siguiente diagrama representa una reacción que avanza hasta completarse. ***a***) Sean A = esferas rojas y B = esferas azules; escriba la ecuación balanceada de la reacción. ***b***) Escriba la expresión de la constante de equilibrio de la reacción. ***c***) Suponga que todas las moléculas se encuentran en fase gaseosa; calcule Δn, el cambio en el número de moléculas gaseosas que acompañan a la reacción. ***d***) ¿Cómo se podría calcular K_p si se conoce K_c a una temperatura en particular? [Sección 15.2]



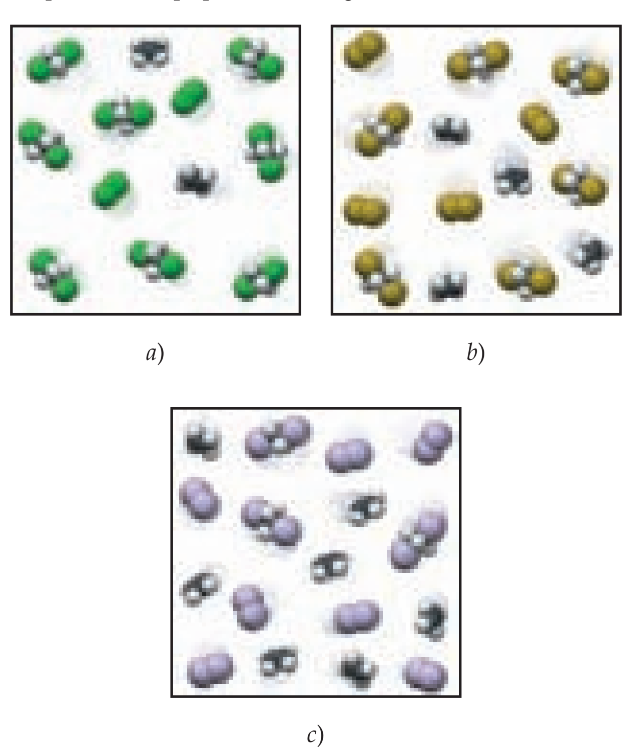
15.5 Un amigo dice que cuanto más rápida es una reacción, mayor será la constante de equilibrio. ¿Su amigo está en lo correcto? ¿Por qué? [Secciones 15.1 y 15.2]

15.6 Cierta reacción química tiene $K_c = 1.5 \times 10^6$. ¿Esto significa que en equilibrio hay 1.5×10^6 veces moléculas de producto que moléculas de reactivos? Explique. [Secciones 15.1 y 15.2]

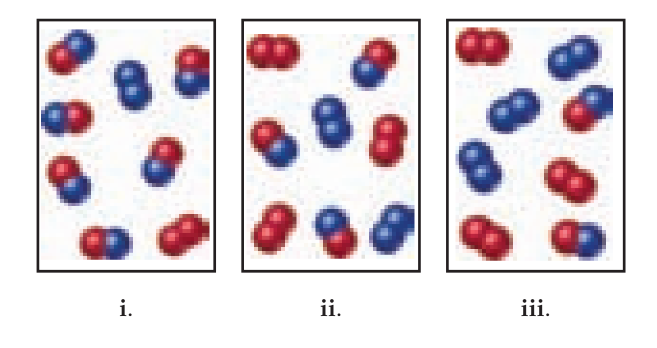
15.7 El eteno (C_2H_4) reacciona con los halógenos (X_2) mediante la siguiente reacción:

$$C_2H_4(g) + X_2(g) \rightleftharpoons C_2H_4X_2(g)$$

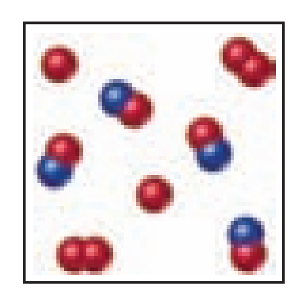
Las siguientes figuras representan las concentraciones en equilibrio a la misma temperatura cuando X_2 es Cl_2 (verde), Br_2 (café) e I_2 (púrpura). Ordene los equilibrios de la constante de equilibrio más pequeña a la más grande. [Sección 15.3]



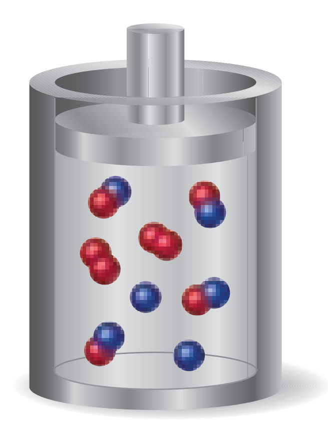
15.8 La reacción $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2\,AB$ tiene una constante de equilibrio $K_p = 2$. El siguiente diagrama muestra una mezcla que contiene átomos de A (rojos), moléculas de A_2 y moléculas de AB (rojas y azules). ¿Cuántos átomos de B se deberían agregar a la figura para ilustrar una mezcla en equilibrio? [Secciones 15.5 y 15.6]



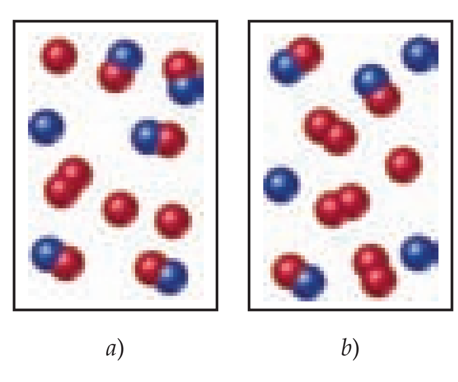
15.9 $A_2(g) + B(g) \rightleftharpoons A(g) + AB(g)$ tiene una constante de equilibrio $K_c = 1.5$. Los siguientes diagramas representan las mezclas de reacción que contienen moléculas de A_2 (rojas), moléculas de B_2 (azules) y moléculas de AB. ***a)*** ¿Qué mezcla de reacción se encuentra en equilibrio? ***b)*** Para las mezclas que no están en equilibrio, ¿cómo procede la reacción para alcanzarlo? [Sección 15.6]



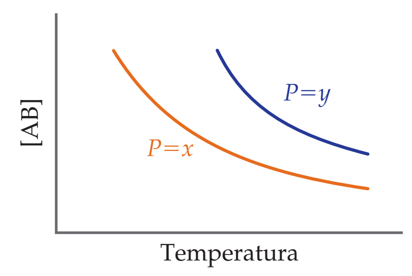
15.10 El diagrama anexo representa el estado de equilibrio para la reacción $A_2(g) + 2\,B(g) \rightleftharpoons 2\,AB(g)$ ***a)*** Suponga que el volumen es de 2 L y calcule la constante de equilibrio K_c para la reacción. ***b)*** Si el volumen de la mezcla en equilibrio se reduce, ¿aumentará o disminuirá el número de moléculas de AB? [Secciones 15.5 y 15.7]



15.11 Los siguientes diagramas representan mezclas de equilibrio para la reacción $A_2 + B \rightleftharpoons A + AB$ a ***a)*** 300 K y ***b)*** 500 K. Los átomos de A son rojos y los de B, azules. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? [Sección 15.7]



15.12 La siguiente gráfica representa el rendimiento del compuesto AB en equilibrio en la reacción $A(g) + B(g) \longrightarrow AB(g)$ a dos diferentes presiones, x y y, como una función de la temperatura.



a) ¿Esta reacción es exotérmica o endotérmica? ***b)*** ¿$P = x$ es mayor o menor que $P = y$? [Sección 15.7]

EQUILIBRIO; LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO (secciones 15.1, 15.2, 15.3, 15.4)

15.13 Suponga que las reacciones en fase gaseosa $A \longrightarrow B$ y $B \longrightarrow A$ son procesos elementales con constantes de velocidad iguales a $4.7 \times 10^{-3}\,s^{-1}$ y $5.8 \times 10^{-1}\,s^{-1}$, respectivamente. ***a)*** ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio para el equilibrio $A(g) \rightleftharpoons B(g)$? ***b)*** ¿Cuál es mayor en equilibrio, la presión parcial de A o la presión parcial de B? Explique.

15.14 Considere la reacción $A + B \rightleftharpoons C + D$. Suponga que tanto la reacción directa como la inversa son procesos elementales y el valor de la constante de equilibrio es muy grande. ***a)*** ¿Qué especies predominan en equilibrio, los reactivos o los productos? ***b)*** ¿Qué reacción tiene una constante de velocidad más grande, la directa o la inversa? Explique.

15.15 Escriba la expresión de K_c en las siguientes reacciones. En cada caso indique si la reacción es homogénea o heterogénea.

a) $3\,NO(g) \rightleftharpoons N_2O(g) + NO_2(g)$
b) $CH_4(g) + 2\,H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4\,H_2(g)$
c) $Ni(CO)_4(g) \rightleftharpoons Ni(s) + 4\,CO(g)$
d) $HF(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + F^-(ac)$
e) $2\,Ag(s) + Zn^{2+}(ac) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(ac) + Zn(s)$
f) $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$
g) $2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,H^+(ac) + 2\,OH^-(ac)$

15.16 Escriba las expresiones de K_c en las siguientes reacciones. En cada caso indique si la reacción es homogénea o heterogénea.

a) $2\,O_3(g) \rightleftharpoons 3\,O_2(g)$
b) $Ti(s) + 2\,Cl_2(g) \rightleftharpoons TiCl_4(l)$
c) $2\,C_2H_4(g) + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons 2\,C_2H_6(g) + O_2(g)$
d) $C(s) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$
e) $4\,HCl(ac) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l) + 2\,Cl_2(g)$
f) $2\,C_8H_{18}(l) + 25\,O_2(g) \rightleftharpoons 16\,CO_2(g) + 18\,H_2O(g)$
g) $2\,C_8H_{18}(l) + 25\,O_2(g) \rightleftharpoons 16\,CO_2(g) + 18\,H_2O(l)$

15.17 Cuando las siguientes reacciones se encuentran en equilibrio, ¿la mezcla en equilibrio estará compuesta en su mayoría por reactivos, o por productos?

a) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g);\ K_c = 1.5 \times 10^{-10}$
b) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g);\ K_p = 2.5 \times 10^9$

15.18 ¿Cuál de las siguientes reacciones se encuentra hacia la derecha, favoreciendo la formación de productos? ¿Cuál se encuentra a la izquierda, favoreciendo la formación de reactivos?
a) $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$; $K_p = 5.0 \times 10^{12}$
b) $2\,HBr(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Br_2(g)$; $K_c = 5.8 \times 10^{-18}$

15.19 ¿La constante de equilibrio puede ser un número negativo? Explique.

15.20 ¿La constante de equilibrio puede ser cero? Explique.

15.21 Si $K_c = 0.042$ para $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ a 500 K, ¿cuál es el valor de K_p para la reacción a esa temperatura?

15.22 Calcule K_c a 303 K para $SO_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2Cl_2(g)$ si $K_p = 34.5$ a esa temperatura.

15.23 La constante de equilibrio para la reacción

$$2\,NO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOBr(g)$$

es $K_c = 1.3 \times 10^{-2}$ a 1000 K. ***a)*** ¿A esta temperatura el equilibrio favorece a NO y Br_2, o favorece a NOBr? ***b)*** Calcule K_c para $2\,NOBr(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + Br_2(g)$. ***c)*** Calcule K_c para $NOBr(g) \rightarrow NO(g) + \frac{1}{2}Br_2(g)$.

15.24 Considere el siguiente equilibrio:

$$2\,H_2(g) + S_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2S(g) \quad K_c = 1.08 \times 10^7 \text{ a } 700\ °C$$

a) Calcule K_p. ***b)*** ¿La mezcla en equilibrio contiene en su mayoría H_2 y S_2 o H_2S? ***c)*** Calcule los valores de K_c y K_p si se rescribe la ecuación química balanceada con 1 mol de $H_2(g)$ en lugar de 2 moles.

15.25 A 1000 K, $K_p = 1.85$ para la reacción

$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$$

a) ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$? ***b)*** ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$? ***c)*** ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción del inciso *b*)?

15.26 Considere el siguiente equilibrio, para el cual $K_p = 0.0752$ a 480 °C:

$$2\,Cl_2(g) + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons 4\,HCl(g) + O_2(g)$$

a) ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción $4\,HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,Cl_2(g) + 2\,H_2O(g)$? ***b)*** ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción $Cl_2(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$? ***c)*** ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción en el inciso *b*)?

15.27 Los siguientes equilibrios se alcanzaron a 823 K:

$$CoO(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Co(s) + H_2O(g) \quad K_c = 67$$
$$CoO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Co(s) + CO_2(g) \quad K_c = 490$$

De acuerdo con estos equilibrios, calcule la constante de equilibrio para $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ a 823 K.

15.28 Considere el equilibrio

$$N_2(g) + O_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOBr(g)$$

Calcule la constante de equilibrio K_p para esta reacción, dada la siguiente información (a 298 K):

$$2\,NO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOBr(g) \quad K_c = 2.0$$
$$2\,NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g) \quad K_c = 2.1 \times 10^{30}$$

15.29 Explique por qué normalmente se excluyen los sólidos y los líquidos puros de las expresiones de la constante de equilibrio.

15.30 Explique por qué usualmente se excluyen los disolventes de las reacciones en fase líquida en las expresiones de las constantes de equilibrio.

15.31 El óxido de mercurio(I) se descompone en mercurio elemental y en oxígeno elemental: $2\,Hg_2O(s) \rightleftharpoons 4\,Hg(l) + O_2(g)$. ***a)*** Escriba la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción en términos de sus presiones parciales. ***b)*** Suponga que esta reacción se efectúa en un disolvente que disuelve tanto al mercurio elemental como al oxígeno elemental. Rescriba la expresión de la constante de equilibrio en términos de molaridades para la reacción, empleando (solv) para indicar solvatación.

15.32 Considere el equilibrio $Na_2O(s) + SO_2(g) \rightleftharpoons Na_2SO_3(s)$. ***a)*** Escriba la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción en términos de sus presiones parciales. ***b)*** Todos los compuestos en esta reacción son solubles en agua. Rescriba la expresión de la constante de equilibrio en términos de molaridades para la reacción en fase acuosa.

CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (sección 15.5)

15.33 El metanol (CH_3OH) se produce comercialmente mediante la reacción catalizada de monóxido de carbono e hidrógeno $CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$. Se encontró que una mezcla en equilibrio dentro de un recipiente de 2.00 L contiene 0.0406 moles de CH_3OH, 0.170 moles de CO y 0.302 moles de H_2 a 500 K. Calcule K_c a esta temperatura.

15.34 El yoduro de hidrógeno gaseoso se coloca en un recipiente cerrado a 425 °C, donde se descompone parcialmente en hidrógeno y yodo: $2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$. En el equilibrio se encontró que $[HI] = 3.53 \times 10^{-3}\ M$, $[H_2] = 4.79 \times 10^{-4}\ M$ y $[I_2] = 4.79 \times 10^{-4}\ M$. ¿Cuál es el valor de K_c a esta temperatura?

15.35 El equilibrio $2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)$ se establece a 500 K. Una mezcla en equilibrio de los tres gases tiene las presiones parciales de 0.095 atm, 0.171 atm y 0.28 atm para NO, Cl_2 y NOCl, respectivamente. ***a)*** Calcule K_p para esta reacción a 500 K. ***b)*** Si el recipiente tiene un volumen de 5.00 L, determine K_c a esta temperatura.

15.36 El gas tricloruro de fósforo y el gas cloro reaccionan para formar pentacloruro de fósforo gaseoso: $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$. Un recipiente de 7.5 L para gases está cargado con una mezcla de $PCl_3(g)$ y $Cl_2(g)$, y se deja que alcance el equilibrio a 450 K. En el equilibrio, las presiones parciales de los tres gases son $P_{PCl_3} = 0.124$ atm, $P_{Cl_2} = 0.157$ atm, y $P_{PCl_5} = 1.30$ atm. ***a)*** ¿Cuál es el valor de K_p a esta temperatura? ***b)*** ¿El equilibrio favorece a los reactivos o a los productos? ***c)*** Calcule K_c para esta reacción a 450 K.

15.37 Una mezcla de 0.10 moles de NO, 0.050 moles de H_2 y 0.10 moles de H_2O se coloca en un recipiente de 1.0 L a 300 K. Se establece el siguiente equilibrio:

$$2\,NO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

En el equilibrio $[NO] = 0.062\ M$. ***a)*** Calcule las concentraciones de equilibrio de H_2, N_2 y H_2O. ***b)*** Determine K_c.

15.38 Una mezcla de 1.374 g de H_2 y 70.31 g de Br_2 se calienta en un recipiente de 2.00 L a 700 K. Estas sustancias reaccionan de acuerdo con:

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$$

En el equilibrio se encontró que el recipiente contiene 0.566 g de H_2. ***a***) Calcule las concentraciones de equilibrio de H_2, Br_2 y HBr. ***b***) Determine K_c.

15.39 Una mezcla de 0.2000 moles de CO_2, 0.1000 moles de H_2 y 0.1600 moles de H_2O se coloca en un recipiente de 2.000 L. Se establece el siguiente equilibrio a 500 K:

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

a) Calcule las presiones parciales iniciales del CO_2, H_2 y H_2O. ***b***) En el equilibrio, $P_{H_2O} = 3.51$ atm. Calcule las presiones parciales de equilibrio de CO_2, H_2 y CO. ***c***) Calcule K_p para la reacción. ***d***) Determine K_c para la reacción.

15.40 Un matraz se carga con 1.500 atm de $N_2O_4(g)$ y 1.00 atm de $NO_2(g)$ a 25° C, y se alcanza el equilibrio siguiente:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

Después de alcanzar el equilibrio, la presión parcial de NO_2 es de 0.512 atm. ***a***) ¿Cuál es la presión parcial de equilibrio del N_2O_4? ***b***) Calcule el valor de K_p para la reacción. ***c***) Determine K_c para la reacción.

15.41 Dos proteínas diferentes X y Y se disuelven en una disolución acuosa a 37 °C. Las proteínas se enlazan con una proporción 1:1 para formar XY. A una disolución que inicialmente es 1.00 mM en cada proteína se le permite llegar al equilibrio. En el equilibrio, quedan 0.20 mM de X libre y 0.20 mM de Y libre. ¿Qué valor tiene K_c para la reacción?

[15.42] Un químico de una compañía farmacéutica está midiendo constantes de equilibrio para reacciones en las cuales las moléculas del medicamento en estudio se enlazan a una proteína relacionada con el cáncer. Las moléculas del medicamento se ligan a la proteína con una proporción 1:1 para formar estructuras medicamento-proteína. La concentración de la proteína en la disolución acuosa a 25 °C es 1.50×10^{-6} M. El medicamento A se introduce en la disolución proteínica a una concentración inicial de 2.00×10^{-6} M. El medicamento B se introduce en una disolución proteínica idéntica, pero separada, a una concentración inicial de 2.00×10^{-6} M. En el equilibrio, la disolución medicamento A-proteína tiene una concentración de la estructura A-proteína de 1.00×10^{-6} M, y la disolución del medicamento B tiene una concentración de la estructura B-proteína de 1.40×10^{-6} M. Calcule el valor de K_c para la reacción de unión A-proteína y para la reacción de unión B-proteína. Suponiendo que el medicamento que se enlaza más fuertemente será más efectivo, ¿cuál medicamento es la mejor elección para futuras investigaciones?

APLICACIONES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO (sección 15.6)

15.43 ***a***) ¿Cómo difiere un cociente de reacción de una constante de equilibrio? ***b***) Si $Q_c < K_c$, ¿en cuál dirección se llevará a cabo una reacción para alcanzar el equilibrio? ***c***) ¿Qué condición se debe cumplir para que $Q_c = K_c$?

15.44 ***a***) ¿Cómo se utiliza el cociente de reacción para determinar si un sistema está en equilibrio? ***b***) Si $Q_c > K_c$, ¿cómo debe proceder la reacción para alcanzar el equilibrio? ***c***) Al inicio de cierta reacción, solo están presentes los reactivos; no se ha formado producto alguno. ¿Cuál es el valor de Q_c en este punto de la reacción?

15.45 A 100 °C la constante de equilibrio para la reacción $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$ tiene el valor $K_c = 2.19 \times 10^{-10}$. ¿Estarán en equilibrio las siguientes mezclas de $COCl_2$, CO y Cl_2 a 100 °C? Si no es así, indique en cuál dirección procede la reacción para alcanzar el equilibrio. ***a***) $[COCl_2] = 2.00 \times 10^{-3}$ M, $[CO] = 3.3 \times 10^{-6}$ M, $[Cl_2] = 6.62 \times 10^{-6}$ M; ***b***) $[COCl_2] = 4.50 \times 10^{-2}$ M, $[CO] = 1.1 \times 10^{-7}$ M, $[Cl_2] = 2.25 \times 10^{-6}$ M; ***c***) $[COCl_2] = 0.0100$ M, $[CO] = [Cl_2] = 1.48 \times 10^{-6}$ M

15.46 Como se muestra en la tabla 15.2, K_p para el equilibrio

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

es de 4.51×10^{-5} a 450 °C. Para cada una de las mezclas que se presentan a continuación, indique si la mezcla está en equilibrio a 450 °C. Si no lo está, indique la dirección (hacia los productos o hacia los reactivos) a la cual se desplaza la mezcla para alcanzar el equilibrio.

a) NH_3 a 98 atm, N_2 a 45 atm, H_2 a 55 atm
b) NH_3 a 57 atm, N_2 a 143 atm, sin H_2
c) NH_3 a 13 atm, N_2 a 27 atm, N_2 a 82 atm.

15.47 A 100 °C, $K_c = 0.078$ para la reacción

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

En una mezcla en equilibrio de los tres gases, las concentraciones de SO_2Cl_2 y de SO_2 son 0.108 M y 0.052 M, respectivamente. ¿Cuál es la presión parcial de Cl_2 en la mezcla en equilibrio?

15.48 A 900 K la siguiente reacción tiene $K_p = 0.345$:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

En una mezcla en equilibrio las presiones parciales de SO_2 y de O_2 son 0.135 atm y de 0.455 atm, respectivamente. ¿Cuál es la presión parcial de equilibrio de SO_3 en la mezcla?

15.49 ***a***) A 1285 °C la constante de equilibrio para la reacción $Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g)$ es $K_c = 1.04 \times 10^{-3}$. Un recipiente de 0.200 L que contiene una mezcla en equilibrio de los gases tiene 0.245 g de $Br_2(g)$ en él. ¿Cuál es la masa de $Br_2(g)$ en el recipiente? ***b***) Para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$, $K_c = 55.3$ a 700 K. En un matraz de 2.00 L que contiene una mezcla en equilibrio de los tres gases, hay 0.056 g de H_2 y 4.36 g de I_2. ¿Cuál es la masa de HI en el matraz?

15.50 ***a***) A 800 K la constante de equilibrio para $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$ es de $K_c = 3.1 \times 10^{-5}$. Si una mezcla en equilibrio en un recipiente de 10.0 L contiene 2.67×10^{-2} g de $I_2(g)$, ¿cuántos gramos de I_2 existen en la mezcla? ***b***) Para $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$, $K_p = 3.0 \times 10^4$ a 700 K. En un recipiente de 2.00 L, la mezcla en equilibrio contiene 1.17 g de SO_3 y 0.105 g de O_2. ¿Cuántos gramos de SO_2 hay en el recipiente?

15.51 A 2000 °C la constante de equilibrio de la reacción

$$2\,NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$$

es $K_c = 2.4 \times 10^3$. Si la concentración inicial de NO es de 0.175 M, ¿cuáles son las concentraciones de equilibrio para NO, N_2 y O_2?

15.52 Para el equilibrio

$$Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,BrCl(g)$$

a 400 K, $K_c = 7.0$. Si 0.25 moles de Br_2 y 0.55 moles de Cl_2 se introducen en un recipiente de 3.0 L a 400 K, ¿cuáles serán las concentraciones de equilibrio de Br_2, Cl_2 y BrCl?

15.53 A 373 K, $K_p = 0.416$ para el equilibrio

$$2\,NOBr(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + Br_2(g)$$

Si las presiones de equilibrio de $NOBr(g)$ y de $NO(g)$ son iguales, ¿cuál es la presión de equilibrio de $Br_2(g)$

15.54 A 218 °C, $K_c = 1.2 \times 10^{-4}$ para el equilibrio

$$NH_4SH(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

Calcule las concentraciones de equilibrio de NH_3 y H_2S si se coloca una muestra de NH_4HS sólido en un recipiente cerrado a 218 °C y se descompone hasta alcanzar el equilibrio.

15.55 Considere la reacción:

$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

A 25 °C, la constante de equilibrio es $K_c = 2.4 \times 10^{-5}$. ***a)*** Si se mezcla agua con un exceso de $CaSO_4(s)$ a 25 °C, para producir una disolución saturada de $CaSO_4$, ¿cuáles son las concentraciones de equilibrio de Ca^{2+} y SO_4^{2-}? ***b)*** Si la disolución que resulta tiene un volumen de 1.4 L, ¿cuál es la masa mínima de $CaSO_4(s)$ necesaria para alcanzar el equilibrio?

15.56 A 80 °C, $K_c = 1.87 \times 10^{-3}$ para la reacción

$$PH_3BCl_3(s) \rightleftharpoons PH_3(g) + BCl_3(g)$$

a) Calcule las concentraciones de equilibrio de PH_3 y BCl_3 si se coloca una muestra de PH_3BCl_3 sólido en un recipiente cerrado a 80 °C y se descompone hasta que se alcanza el equilibrio. ***b)*** Si el matraz tiene un volumen de 0.250 L, ¿cuál es la masa mínima de $PH_3BCl_3(s)$ que se debe agregar al matraz para alcanzar el equilibrio?

15.57 Para la reacción $I_2 + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,IBr(g)$, $K_c = 280$ a 150 °C. Suponga que a 0.500 moles de IBr en un matraz de 2.00 L se le permite alcanzar el equilibrio a 150 °C. ¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio de IBr, I_2 y Br_2?

15.58 A 25 °C la reacción

$$CaCrO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CrO_4^{2-}(ac)$$

tiene una constante de equilibrio $K_c = 7.1 \times 10^{-4}$. ¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio del Ca^{2+} y CrO_4^{2-} en una disolución saturada de $CaCrO_4$?

15.59 El metano, CH_4, reacciona con I_2 de acuerdo con la reacción $CH_4(g) + I_2(g) \rightleftharpoons CH_3I(g) + HI(g)$. A 630 K, K_p para esta reacción es 2.26×10^{-4}. Se implementó una reacción a 630 K con presiones parciales iniciales de metano de 105.1 torr y de 7.96 torr para I_2. Calcule las presiones, en torr, de todos los reactivos y productos en el equilibrio.

15.60 La reacción de un ácido orgánico con un alcohol en disolvente orgánico, para producir un éster y agua, se realiza comúnmente en la industria farmacéutica. Esta reacción se cataliza mediante un fuerte ácido (por lo general, H_2SO_4). Un ejemplo sencillo es la reacción de ácido acético con alcohol etílico para producir acetato etílico y agua:

$$CH_3COOH(solv) + CH_3CH_2OH(solv) \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3(solv) + H_2O(solv)$$

donde "(*solv*)" indica que todos los reactivos y productos están en disolución pero no acuosa. La constante de equilibrio para esta reacción a 55 °C es 6.68. Un químico farmacéutico elabora 15.0 L de una disolución que inicialmente está a 0.275 *M* en ácido acético y 3.85 *M* en etanol. En equilibrio, ¿cuántos gramos se formaron de acetato etílico?

PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER (sección 15.7)

15.61 Considere el siguiente equilibrio para el cual $\Delta H < 0$

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

¿Cómo afectará cada uno de los siguientes cambios a una mezcla en equilibrio de los tres gases? ***a)*** Se agrega al sistema $O_2(g)$; ***b)*** la mezcla de la reacción se calienta; ***c)*** se duplica el volumen del recipiente de reacción; ***d)*** se agrega un catalizador a la mezcla; ***e)*** aumenta la presión total del sistema mediante la adición de un gas noble; ***f)*** se elimina $SO_3(g)$ del sistema.

15.62 Considere $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$, $\Delta H = -904.4$ kJ. ¿Cómo afecta cada uno de los siguientes cambios el rendimiento de NO en el equilibrio? Responda: aumenta, disminuye o no se modifica. ***a)*** Aumenta $[NH_3]$; ***b)*** aumenta $[H_2O]$; ***c)*** disminuye $[O_2]$; ***d)*** disminuye el volumen del recipiente en el cual ocurre la reacción; ***e)*** se agrega un catalizador; ***f)*** aumenta la temperatura.

15.63 ¿Cómo afectan los siguientes cambios el valor de la constante de equilibrio para una reacción exotérmica en fase gaseosa? ***a)*** Eliminación de un reactivo, ***b)*** disminución de un producto, ***c)*** disminución en el volumen, ***d)*** disminución en la temperatura, **e)** adición de un catalizador.

15.64 Para cierta reacción en fase gaseosa, la fracción de los productos en una mezcla en equilibrio se incrementa al aumentar la temperatura o al incrementar el volumen del recipiente de reacción. ***a)*** ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? ***b)*** ¿La ecuación química balanceada tiene más moléculas del lado de los reactivos o del lado de los productos?

15.65 Considere el siguiente equilibrio entre los óxidos de nitrógeno

$$3\,NO(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + N_2O(g)$$

a) Con base en los datos del apéndice C, calcule $\Delta H°$ para esta reacción. ***b)*** ¿La constante de equilibrio de la reacción se incrementará o disminuirá con el aumento de temperatura? Explique. ***c)*** A temperatura constante, ¿el cambio en el volumen de un recipiente afectará la fracción de los productos en la mezcla en equilibrio?

15.66 El metanol (CH_3OH) se prepara mediante la reacción de CO con H_2:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

a) Con base en los datos termoquímicos del apéndice C, calcule $\Delta H°$ para esta reacción. ***b)*** Para maximizar el rendimiento del metanol en el equilibrio, ¿utilizaría una temperatura alta o baja? ***c)*** Para maximizar el rendimiento del metanol en el equilibrio, ¿utilizaría una presión alta o baja?

15.67 El ozono, O_3, se descompone en oxígeno molecular en la estratósfera de acuerdo con la reacción $2\,O_3(g) \rightarrow 3\,O_2(g)$. ¿Un incremento en la presión favorecería la formación de ozono o de oxígeno?

15.68 La *biorremediación* es el empleo de microorganismos para degradar contaminantes ambientales. Muchos contaminantes solo contienen carbono e hidrógeno (el aceite es un ejemplo). Las reacciones químicas son complicadas, pero en general los microorganismos reaccionan con los hidrocarburos contaminantes y con O_2 para producir CO_2 y otros compuestos que contienen carbono, los cuales están incorporados en la biomasa de los organismos. ¿Cómo afectan a la reacción de biorremediación los niveles crecientes de CO_2 en el ambiente?

EJERCICIOS ADICIONALES

15.69 Se considera que tanto la reacción directa como la inversa en el siguiente equilibrio son etapas elementales:

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl(g) + Cl(g)$$

A 25 °C las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa son de $1.4 \times 10^{-28}\ M^{-1}s^{-1}$ y $9.3 \times 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$, respectivamente. ***a***) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio a 25 °C? ***b***) ¿Los reactivos o los productos son más abundantes en el equilibrio? ***c***) ¿Qué información adicional se necesitaría para decidir si la reacción, como está escrita, es endotérmica o exotérmica?

15.70 Si $K_c = 1$ para el equilibrio $2\,A(g) \rightleftharpoons B(g)$, ¿cuál es la relación entre [A] y [B] en equilibrio?

15.71 Una mezcla de CH_4 y H_2O se pasa sobre un catalizador de níquel a 1000 K. El gas generado se colecta en un matraz de 5.00 L y se encontró que contiene 8.62 g de CO, 2.60 g de H_2, 43.0 g de CH_4 y 48.4 g de H_2O. Suponiendo que se ha alcanzado el equilibrio, calcule K_c y K_p para la reacción.

15.72 Cuando se colocan 2.00 moles de SO_2Cl_2 en un matraz de 2.00 L a 303 K, el 56% del SO_2Cl_2 se descompone en SO_2 y Cl_2:

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

a) Calcule K_c para esta reacción a esta temperatura. ***b***) Determine K_p para esta reacción a 303 K. ***c***) Repita estos cálculos para 2.00 moles de SO_2Cl_2 en un recipiente de 15.00 L a 303 K.

15.73 Una mezcla de H_2, S y H_2S está contenida en un recipiente de 1.0 L a 90 °C hasta que se alcanza el equilibrio de acuerdo con la ecuación:

$$H_2(g) + S(s) \rightleftharpoons H_2S(g)$$

En el equilibrio, la mezcla contiene 0.46 g de H_2S y 0.40 g de H_2. ***a***) Escriba le expresión de la constante de equilibrio para esta reacción. ***b***) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción a esta temperatura? ***c***) ¿Por qué podemos ignorar la cantidad de *S* al realizar el cálculo en el inciso *b*)?

15.74 Una muestra de bromuro de nitrosilo (NOBr) se descompone de acuerdo con la ecuación

$$2\,NOBr(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + Br_2(g)$$

Una mezcla en equilibrio en un recipiente de 5.00 L a 100 °C contiene 3.22 g de NOBr, 3.08 g de NO y 4.19 g de Br_2. ***a***) Calcule K_c. ***b***) ¿Cuál es la presión total que ejerce la mezcla de gases? ***c***) ¿Cuál fue la masa de la muestra original de NOBr?

15.75 Considere la reacción hipotética $A(g) \rightleftharpoons 2\,B(g)$. Un matraz está cargado con 0.75 atm de A puro, después de lo cual se le permite alcanzar el equilibrio a 0 °C. En el equilibrio, la presión parcial de A es de 0.36 atm. ***a***) ¿Cuál es la presión total en el matraz en equilibrio? ***b***) ¿Cuál es el valor de K_p? ***c***) ¿Qué podría hacerse para maximizar el rendimiento de B?

15.76 Como se muestra en la tabla 15.2, la constante de equilibrio para la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ es $K_p = 4.34 \times 10^{-3}$ a 300 °C. Se coloca NH_3 puro en un matraz de 1.00 L y se le permite alcanzar el equilibrio a esta temperatura. Existen 1.05 g de NH_3 en la mezcla en equilibrio. ***a***) ¿Cuáles son las masas de N_2 y de H_2 en la mezcla en equilibrio? ***b***) ¿Cuál fue la masa inicial del amoniaco colocado en el recipiente? ***c***) ¿Cuál es la presión total en el recipiente?

15.77 Para el equilibrio

$$2\,IBr(g) \rightleftharpoons I_2(g) + Br_2(g)$$

$K_p = 8.5 \times 10^{-3}$ a 150 °C. Si se colocan 0.025 atm de IBr en un recipiente de 2.0 L, ¿cuál es la presión parcial de todas las sustancias después de alcanzar el equilibrio?

15.78 Para el equilibrio

$$PH_3BCl_3(s) \rightleftharpoons PH_3(g) + BCl_3(g)$$

$K_p = 0.052$ a 60 °C. ***a***) Calcule K_c. ***b***) Después de que se agregan 3.00 g de PH_3BCl_3 sólido a un recipiente cerrado de 1.500 L a 60 °C, el recipiente se carga con 0.0500 g de $BCl_3(g)$. ¿Cuál es la concentración de equilibrio del PH_3?

[15.79] Se introduce NH_4HS en un matraz al vacío a 24 °C. Se lleva a cabo la siguiente reacción:

$$NH_4SH(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

En el equilibrio, la presión total (para NH_3 y H_2S considerados juntos) es de 0.614 atm. ¿Cuál es el valor de K_p para este equilibrio a 24 °C?

[15.80] Una muestra de 0.831 g de SO_3 se coloca en un recipiente de 1.00 L y se calienta a 1100 K. El SO_3 se descompone en SO_2 y en O_2:

$$2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)$$

En el equilibrio, la presión total en el recipiente es de 1.300 atm. Encuentre los valores de K_p y K_c para esta reacción a 1100 K.

15.81 El óxido nítrico (NO) reacciona fácilmente con gas cloro de la siguiente forma:

$$2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)$$

A 700 K la constante de equilibrio K_p para esta reacción es 0.26. Prediga el comportamiento de cada una de las siguientes mezclas a esta temperatura e indique si las mezclas están en equilibrio. De no estarlo, establezca si la mezcla necesitará producir más reactivos o más productos para lograr el equilibrio. ***a***) $P_{NO} = 0.15$ atm, $P_{Cl_2} = 0.31$ atm y $P_{NOCl} = 0.11$ atm; ***b***) $P_{NO} = 0.12$ atm, $P_{Cl_2} = 0.10$ atm y $P_{NOCl} = 0.050$ atm; ***c***) $P_{NO} = 0.15$ atm, $P_{Cl_2} = 0.20$ atm y $P_{NOCl} = 5.10 \times 10^{-3}$ atm.

15.82 A 900 °C, $K_c = 0.0108$ para la reacción

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Una mezcla de $CaCO_3$, CaO y CO_2 se coloca en un recipiente de 10.0 L a 900 °C. Para las siguientes mezclas, ¿la cantidad de $CaCO_3$ aumentará, disminuirá o quedará igual mientras el sistema se aproxima al equilibrio?

a) 15.0 g de $CaCO_3$, 15.0 g de CaO y 4.25 g de CO_2
b) 2.50 g de $CaCO_3$, 25.0 g de CaO y 5.66 g de CO_2
c) 30.5 g de $CaCO_3$, 25.5 g de CaO y 6.48 g de CO_2

15.83 Cuando 1.50 moles de CO_2 y 1.50 moles de H_2 se colocan en un recipiente de 3.00 L a 395 °C, ocurre la siguiente reacción: $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$. Si $K_c = 0.802$, ¿cuáles son las concentraciones de cada sustancia en la mezcla en equilibrio?

15.84 La constante de equilibrio K_c para $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g)$ es 1.9 a 1000 K y 0.133 a 298 K. ***a***) Si se permite que C en exceso reaccione con 25.0 g de CO_2 en un recipiente de 3.00 L a 1000 K, ¿cuántos gramos de CO_2 se producen? ***b***) ¿Cuántos gramos de C se consumen? ***c***) Si se utiliza un recipiente más pequeño para la reacción, ¿el rendimiento de CO será más grande o más pequeño? ***d***) ¿La reacción es endotérmica o exotérmica?

15.85 En un proceso industrial, el NiO se reduce a níquel metálico mediante la reacción:

$$NiO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Ni(s) + CO_2(g)$$

A 1600 K la constante de equilibrio de la reacción es $K_p = 6.0 \times 10^2$. Si en el horno se emplea una presión de CO de 150 torr y la presión total nunca excede 760 torr, ¿ocurrirá una reducción?

15.86 Le Châtelier observó que muchos procesos industriales de su época podrían mejorarse comprendiendo los equilibrios químicos. Por ejemplo, la reacción de óxido de hierro con monóxido de carbono se utilizó para producir hierro elemental y CO_2 de acuerdo con la reacción

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \rightleftharpoons 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$

Aún en la época de Le Châtelier, se observó que se desperdiciaba gran cantidad de CO, expulsado a través de las chimeneas de los hornos. Le Châtelier escribió: "Debido a que se pensaba que esta reacción incompleta resultaba de un contacto insuficiente entre el monóxido de carbono y el óxido de hierro, las dimensiones de los hornos se hicieron más grandes. En Inglaterra se han construido hasta de 30 metros de alto. Pero la proporción de monóxido de carbono que escapa no ha disminuido, demostrando así, mediante un costoso experimento de varios cientos de miles de francos, que la reducción de óxido de hierro mediante monóxido de carbono es una reacción limitada. De haber conocido las leyes del equilibrio químico, se habría logrado la misma conclusión de manera rápida y económica". ¿Qué expresa esta anécdota acerca de la constante de equilibrio para esta reacción?

[15.87] A 700 K la constante de equilibrio de la reacción

$$CCl_4(g) \rightleftharpoons C(s) + 2\,Cl_2(g)$$

es $K_p = 0.76$. Un matraz se carga con 2.00 atm de CCl_4, el cual entonces alcanza el equilibrio a 700 K. ***a***) ¿Qué fracción de CCl_4 se convierte en C y Cl_2? ***b***) ¿Cuáles son las presiones parciales de CCl_4 y Cl_2 en el equilibrio?

[15.88] La reacción $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ tiene $K_p = 0.0870$ a 300 °C. Un matraz se carga con PCl_3 0.50 atm, Cl_2 0.50 atm y PCl_5 0.20 atm a esta temperatura. ***a***) Utilice el cociente de reacción para determinar la dirección que la reacción debe tomar para alcanzar el equilibrio. ***b***) Calcule las presiones parciales de equilibrio de los gases. ***c***) ¿Qué efecto tendrá el incremento de volumen del sistema sobre la fracción molar de Cl_2 en la mezcla en equilibrio? ***d***) La reacción es exotérmica. ¿Qué efecto tendrá un aumento en la temperatura del sistema sobre la fracción molar de Cl_2 en la mezcla en equilibrio?

[15.89] Una mezcla en equilibrio de H_2, I_2 y HI a 458 °C contiene 0.112 moles de H_2, 0.112 moles de I_2 y 0.775 moles de HI en un recipiente de 5.00 L. ¿Cuáles son las presiones parciales de equilibrio cuando este se restablece después de la adición de 0.200 moles de HI?

[15.90] Considere la reacción hipotética $A(g) + 2\,B(g) \rightleftharpoons 2\,C(g)$, para la cual $K_c = 0.25$ a cierta temperatura. Se carga un recipiente de reacción de 1.00 L con 1.00 mol del compuesto C, al cual se le permite alcanzar el equilibrio. Sea x el número de mol/L del compuesto A presente en el equilibrio. ***a***) En términos de x, ¿cuáles son las concentraciones de equilibrio de los compuestos B y C? ***b***) ¿Qué límites se deben colocar sobre el valor de x de tal manera que todas las concentraciones sean positivas? ***c***) Sustituya las concentraciones de equilibrio (en términos de x) en la expresión de la constante de equilibrio; deduzca una ecuación que permita despejar x. ***d***) La ecuación para el inciso *c*) es una ecuación cúbica (de la forma $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$). Por lo general, las ecuaciones cúbicas no se pueden resolver de manera cerrada. Sin embargo, es posible estimar la solución graficando la ecuación cúbica en el intervalo permitido para x que se especificó en el inciso *b*). El punto en el cual la ecuación cúbica cruza el eje x es la solución. ***e***) De la gráfica del inciso *d*), estime las concentraciones de equilibrio de A, B y C. (*Sugerencia:* Compruebe la exactitud de su respuesta mediante la sustitución de estas concentraciones en la expresión de equilibrio).

15.91 A 1200 K, la temperatura aproximada de los gases de escape de los automóviles (figura 15.15), K_p para la reacción

$$2\,CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g) + O_2(g)$$

es de aproximadamente 1×10^{-13}. Suponga que el gas de escape (con una presión total de 1 atm) contiene 0.2% de CO, 12% de CO_2 y 3% de O_2 en volumen. ¿El sistema está en equilibrio con respecto a la reacción de CO_2? De acuerdo con su conclusión, ¿la concentración de CO en el escape aumentará o disminuirá mediante un catalizador que acelere la reacción de CO_2?

15.92 Suponga que trabaja en la oficina de patentes de Estados Unidos y a su escritorio llega una solicitud de patente, la cual afirma que se desarrolló un nuevo catalizador muy superior al catalizador Haber para la síntesis del amoniaco, debido a que el novedoso catalizador logra una conversión de equilibrio mucho mayor de N_2 y H_2 en NH_3 que el catalizador Haber en las mismas condiciones. ¿Cuál sería su respuesta?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

15.93 Considere la reacción $IO_4^-(ac) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_4IO_6^-(ac)$; $K_c = 3.5 \times 10^{-2}$. Si se comienza con 25.0 mL de una disolución de 0.905 *M* de $NaIO_4$ y después se diluye en agua a 500.0 mL, ¿cuál es la concentración de en equilibrio?

[15.94] El cloruro de plata, AgCl(*s*), es un electrolito fuerte "insoluble". ***a***) Escriba la ecuación para la disolución de AgCl(*s*) en $H_2O(l)$. ***b***) Escriba la expresión de K_c para la reacción del inciso *a*). ***c***) De acuerdo con los datos termoquímicos del apéndice C y con el principio de Le Châtelier, prediga si la solubilidad del AgCl en H_2O aumenta o disminuye con el aumento de la temperatura. ***d***) La constante de equilibrio para la disolución de AgCl en agua es 1.6×10^{-10} a 25 °C. Además, $Ag^+(ac)$ puede reaccionar con $Cl^-(ac)$ de acuerdo con la reacción

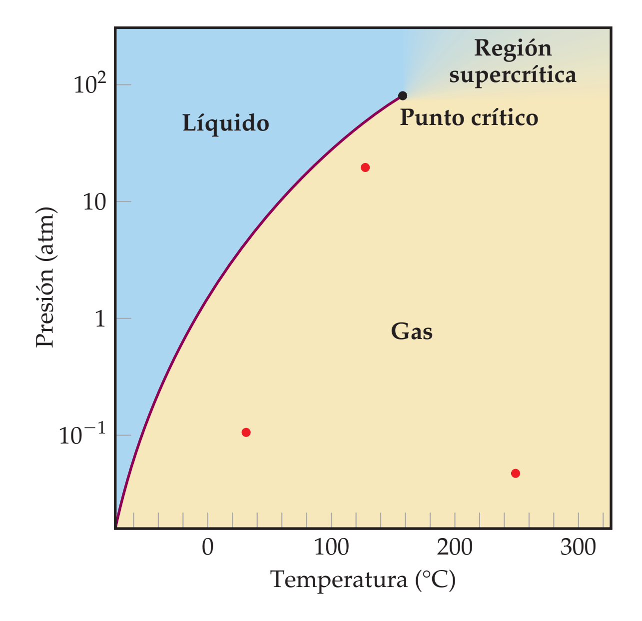
$$Ag^+(ac) + 2\,Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl_2^-(ac)$$

donde $K_c = 1.8 \times 10^5$ a 25 °C. No obstante que el AgCl es "insoluble" en agua, el complejo sí es soluble. A 25 °C, ¿la solubilidad de AgCl en una disolución de 0.100 *M* de NaCl es *mayor* que la solubilidad de AgCl en agua pura, debido a la formación de iones solubles? ¿O la solubilidad de AgCl en 0.100 *M* de NaCl es *menor* que en agua pura debido a un argumento como los que utilizaba Le Châtelier? Justifique su respuesta mediante cálculos. (*Sugerencia:* Considere que "solubilidad" concierne a cualquier forma en que la plata se encuentre en disolución).

[15.95] Considere el equilibrio $A \rightleftharpoons B$ en el cual ambas reacciones, directa e inversa, son elementales (una sola etapa). Suponga que el único efecto de un catalizador sobre la reacción es disminuir las energías de activación de las reacciones directa e inversa, como se muestra en la figura 15.14. Utilizando la ecuación de Arrhenius (sección 14.5), demuestre que la constante de equilibrio es la misma tanto para la reacción catalizada como para la no catalizada.

[15.96] Aquí se muestra el diagrama de fases del SO_2. ***a***) ¿Qué informa este diagrama con respecto al cambio de entalpía en la reac-

ción $SO_2(l) \longrightarrow SO_2(g)$? ***b*)** Calcule la constante de equilibrio para esta reacción a 100 °C y a 0 °C. ***c*)** ¿Por qué no es posible calcular una constante de equilibrio entre las fases líquida y gaseosa en la región supercrítica? ***d*)** ¿En cuál de los tres puntos marcados en rojo el $SO_2(g)$ tiene un comportamiento de gas ideal más fiel? ***e*)** ¿En cuál de los tres puntos en rojo el $SO_2(g)$ se comporta menos idealmente?



[15.97] Escriba la expresión de la constante de equilibrio para el equilibrio:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g)$$

La tabla que se presenta a continuación muestra los porcentajes molares relativos de $CO_2(g)$ y $CO(g)$ a una presión total de 1 atm para distintas temperaturas. Calcule el valor de K_p a cada temperatura. ¿Es una reacción exotérmica o endotérmica? Explique.

Temperatura (°C)	CO_2 (mol %)	CO (mol %)
850	6.23	93.77
950	1.32	98.68
1050	0.37	99.63
1200	0.06	99.94

15.98 En la sección 11.5 se definió la presión de vapor de un líquido en términos de un equilibrio. ***a*)** Escriba la ecuación que representa el equilibrio entre el agua líquida y el vapor de agua, y la correspondiente expresión para K_p. ***b*)** Mediante el uso de los datos del apéndice B, indique el valor de K_p para esta reacción a 30 °C. ***c*)** ¿Cuál es el valor de K_p para cualquier líquido en equilibrio con su vapor en el punto de ebullición normal del líquido?

15.99 Las moléculas de agua en la atmósfera pueden formar dímeros mediante enlaces de hidrógeno, $(H_2O)_2$. Se piensa que la presencia de estos dímeros es importante en la nucleación de cristales de hielo en la atmósfera y en la formación de la lluvia ácida. ***a*)** Utilizando la teoría RPECV, dibuje la estructura de un dímero de agua, empleando líneas discontinuas para indicar las interacciones intermoleculares. ***b*)** ¿Qué tipo de fuerzas intermoleculares están implicadas en la formación de los dímeros de agua? ***c*)** La K_p para la formación de dímeros de agua en la fase gaseosa es 0.050 a 300 K y 0.020 a 350 K. ¿La formación de los dímeros de agua es endotérmica o exotérmica?

15.100 La proteína hemoglobina (Hb) transporta O_2 en la sangre de los mamíferos. Cada Hb puede enlazarse con 4 moléculas de O_2. La constante de equilibrio para la reacción con O_2 es mayor en la hemoglobina fetal que en la hemoglobina de un adulto. Al analizar la capacidad de la proteína para enlazarse con oxígeno, los bioquímicos emplean una medida llamada el *valor P50*, que se define como la presión parcial de oxígeno a la cual 50% de la proteína está saturada. La hemoglobina fetal tiene un valor P50 de 19 torr, y la hemoglobina de un adulto tiene un valor P50 de 26.8 torr. Con base en estos datos, estime qué tan grande es K_c para la reacción acuosa $4\,O_2(g) + Hb(ac) \longrightarrow [Hb(O_2)_4(ac)]$.

A CONTINUACIÓN...

16.1 ÁCIDOS Y BASES: UN BREVE REPASO
Comenzaremos con un repaso de las definiciones de ácido y base de *Arrhenius*.

16.2 ÁCIDOS Y BASES DE BRØNSTED-LOWRY
Después aprenderemos que un ácido de Brønsted-Lowry es un *donador de protones*, y una base de Brønsted-Lowry es un *receptor de protones*. Dos especies que difieren por la presencia o ausencia de un protón se conocen como un *par conjugado ácido-base*.

16.3 LA AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA
Veremos que la autoionización del agua produce concentraciones pequeñas de iones H_3O^+ y OH^-. La constante de equilibrio de la autoionización, $K_w = [H_3O^+][OH^-]$, define la relación entre las concentraciones de H_3O^+ y OH^- en disoluciones acuosas.

16.4 LA ESCALA DE pH
Utilizaremos la escala de pH para describir la acidez o basicidad de una disolución acuosa. Las disoluciones neutras tienen un pH = 7, las ácidas tienen un pH menor que 7, y las básicas tienen un pH mayor que 7.

16.5 ÁCIDOS Y BASES FUERTES
Clasificaremos los ácidos y las bases como electrolitos fuertes o débiles. Los ácidos y las bases *fuertes* son electrolitos fuertes, los cuales se ionizan o disocian por completo en una disolución acuosa. Los ácidos y las bases *débiles* son electrolitos débiles y, por lo tanto, solo se ionizan parcialmente.



EL RUIBARBO es un vegetal cuyo tallo es comestible y tiene un característico sabor agrio, el cual proviene de la presencia de ácidos en la planta.

16.6 ÁCIDOS DÉBILES
Aprenderemos que la ionización de un ácido débil en agua es un proceso de equilibrio con una constante de equilibrio, K_a, la cual sirve para calcular el pH de una disolución ácida débil.

16.7 BASES DÉBILES
Aprenderemos que la ionización de una base débil en agua es un proceso de equilibrio con una constante de equilibrio, K_b, la cual sirve para calcular el pH de una disolución básica débil.

16.8 RELACIÓN ENTRE K_a Y K_b
Veremos que la relación $K_a \times K_b = K_w$ significa que cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada.

16.9 PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LAS DISOLUCIONES DE SALES
Analizaremos el hecho de que los iones de un compuesto iónico soluble pueden funcionar como ácidos o bases de Brønsted-Lowry.

16.10 COMPORTAMIENTO ÁCIDO-BASE Y ESTRUCTURA QUÍMICA
Analizaremos la relación entre la estructura química y el comportamiento ácido-base.

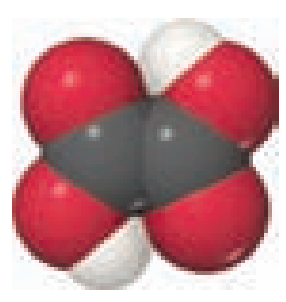
16.11 ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS
Por último, aprenderemos que un ácido de Lewis es un *receptor de un par de electrones* y una base de Lewis es un *donador de un par de electrones*.

EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE

EL GUSTO ES UNO DE LOS CINCO sentidos que usamos para experimentar el mundo que nos rodea. Los receptores en la lengua son sensibles a los estímulos químicos que dan lugar a cinco sensaciones gustativas básicas: dulce, agrio, salado, amargo y umami (este último término proviene de la palabra japonesa "delicioso"; dicha sensación se activa con el aminoácido ácido glutámico). La sensación de acidez es una respuesta a la presencia de ácidos y se asocia a un sabor agrio de ciertas frutas y verduras, ya que contienen ácidos. Por ejemplo, los limones, las limas y las toronjas contienen ácido cítrico ($H_3C_6H_5O_7$), mientras que las manzanas verdes y las uvas tienen ácido málico ($H_2C_4H_4O_5$). El ruibarbo es uno de los vegetales más ácidos de los alimentos, por lo cual, cuando uno come sus frescos tallos, seguro fruncirá su expresión en el primer bocado. El sabor agrio proviene del alto contenido de ácido de los tallos. Uno de los diferentes ácidos que se encuentran en el ruibarbo es el ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) (▶ **FIGURA 16.1**), que en grandes dosis puede ser letal. El contenido de ácido oxálico en las hojas es mucho mayor que en los tallos, por lo que las hojas se consideran tóxicas.*

Los ácidos y las bases son importantes en numerosos procesos químicos que ocurren a nuestro alrededor, desde los procedimientos industriales hasta los biológicos, desde las reacciones en el laboratorio hasta las de nuestro ambiente. El tiempo requerido para que un objeto metálico inmerso en agua se corroa, la capacidad de un ambiente acuático para dar

*Se estima que una persona de 150 lb tendría que comer aproximadamente 5 kg de hojas de ruibarbo para recibir una dosis letal, aunque cantidades mucho menores probablemente harían que una persona se enfermara.



▲ **FIGURA 16.1** **Ácido oxálico, $H_2C_2O_4$.**

sustento a la vida de peces y plantas, el destino de los contaminantes arrastrados del aire por la lluvia e incluso las velocidades de las reacciones que conservan nuestra vida dependen, en gran medida, de la acidez o basicidad de las disoluciones.

En explicaciones anteriores hemos encontrado en muchas ocasiones ácidos y bases. Por ejemplo, una parte del capítulo 4 se enfocó en sus reacciones. En este capítulo volveremos a analizar los ácidos y las bases enfocándonos en cómo se identifican y caracterizan. Para ello, consideraremos su comportamiento tanto en términos de su estructura y enlaces como de los equilibrios químicos en los que participan.

16.1 ÁCIDOS Y BASES: UN BREVE REPASO

Desde los inicios de la química experimental, los científicos reconocieron a los ácidos y las bases por sus propiedades características. Los ácidos tienen un sabor agrio y ocasionan que ciertos tintes cambien de color, mientras que las bases tienen un sabor amargo y se sienten resbalosas (el jabón es un buen ejemplo). El uso de la palabra *base* proviene del inglés antiguo que significa "ir hacia abajo". (Las personas de habla inglesa aún utilizan la palabra *debase* en este sentido, lo que significa bajar el valor de algo). Cuando se agregan bases a los ácidos, la base "baja" la cantidad de ácido. De hecho, cuando se mezclan ácidos y bases en ciertas proporciones, sus propiedades características desaparecen por completo. (Sección 4.3)

En 1830 ya era evidente que todos los ácidos contienen hidrógeno, pero no todas las sustancias que contienen hidrógeno son ácidos. Durante la década de 1880, el químico sueco Svante Arrhenius (1859-1927) definió a los ácidos como sustancias que producen iones H^+ en agua, y a las bases como sustancias que producen iones OH^- en agua. Con el tiempo, el concepto de ácidos y bases de Arrhenius se estableció de la siguiente forma:

- Un *ácido* es una sustancia que, cuando se disuelve en agua, aumenta la concentración de iones H^+.
- Una *base* es una sustancia que, cuando se disuelve en agua, aumenta la concentración de iones OH^-.

El cloruro de hidrógeno es un ácido de Arrhenius. El cloruro de hidrógeno gaseoso es muy soluble en agua debido a su reacción química con esta, la cual produce iones hidratados H^+ y Cl^-:

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad [16.1]$$

La disolución acuosa de HCl se conoce como ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico concentrado tiene aproximadamente 37% de HCl en masa y es 12 *M* en HCl.

Por otra parte, el hidróxido de sodio es una base de Arrhenius. Como el NaOH es un compuesto iónico, se disocia en iones Na^+ y OH^- cuando se disuelve en agua y, por consiguiente, libera iones OH^- en la disolución.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los dos iones principales de las definiciones de ácidos y bases de Arrhenius?

16.2 ÁCIDOS Y BASES DE BRØNSTED-LOWRY

El concepto de Arrhenius sobre los ácidos y las bases, aunque es útil, tiene limitaciones. Una de ellas es que está restringido a las disoluciones acuosas. En 1923 el químico danés Johannes Brønsted (1879-1947) y el químico inglés Thomas Lowry (1874-1936) propusieron, cada uno de forma independiente, una definición más general de los ácidos y las bases. Su concepto se basa en el hecho de que *las reacciones ácido-base implican la transferencia de iones H^+ de una sustancia a otra.*

El ion H^+ en agua

Primero podríamos imaginar que la ionización del HCl en agua produce exactamente H^+ y Cl^-. Sin embargo, un ion hidrógeno no es más que un protón que interactuaría intensa-

mente con cualquier fuente de densidad electrónica, tal como con pares de electrones de no enlace de átomos de oxígeno de moléculas de agua. Por ejemplo, la interacción de un protón con una molécula de agua forma el **ion hidronio**, $H_3O^+(ac)$:

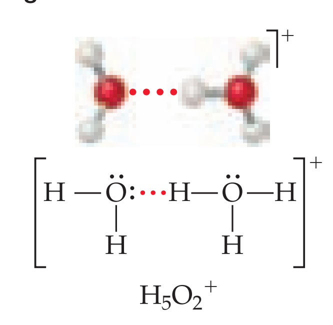
$$\mathrm{H^+} + \mathrm{:\ddot{O}{-}H\ (con\ H)} \longrightarrow \left[\mathrm{H{-}\ddot{O}{-}H\ (con\ H)}\right]^+ \qquad [16.2]$$

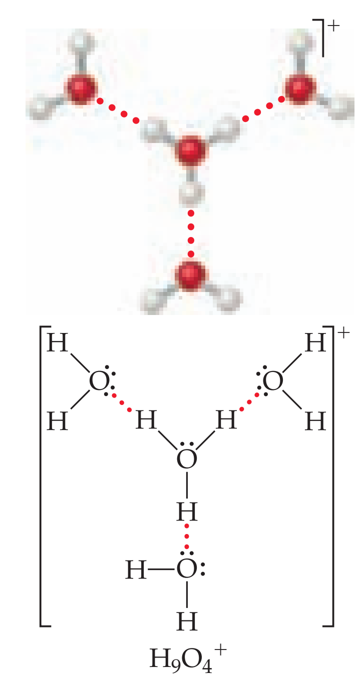
El comportamiento de los iones H^+ con el agua líquida es complejo, ya que los iones hidronio no son los únicos iones poliatómicos que se forman cuando el H^+ interactúa con las moléculas de agua. De hecho, el ion H_3O^+ puede formar enlaces de hidrógeno con moléculas adicionales de H_2O para generar iones como $H_5O_2{}^+$ y $H_9O_4{}^+$ (▶ **FIGURA 16.2**).

Los químicos utilizan indistintamente $H^+(ac)$ y $H_3O^+(ac)$ para representar al protón hidratado responsable de las propiedades características de las disoluciones acuosas de los ácidos. Por simplicidad y conveniencia, con frecuencia utilizamos $H^+(ac)$, como hicimos en el capítulo 4 y en la ecuación 16.1. Sin embargo, la notación $H_3O^+(ac)$ es la representación más cercana a la realidad.

IMAGINE

¿Qué tipo de fuerza intermolecular representan las líneas punteadas en esta figura?





▲ **FIGURA 16.2 Modelos de bolas y barras y estructuras de Lewis para dos iones hidronio hidratados.**

Reacciones de transferencia de protones

En la reacción que ocurre cuando el HCl se disuelve en agua, la molécula de HCl transfiere en realidad un ion H^+ (un protón) a una molécula de agua. De este modo, podemos representar la reacción que ocurre entre una molécula de HCl y una de agua para formar iones hidronio y cloruro:

$$\mathrm{HCl}(g) + \mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{Cl^-}(ac) + \mathrm{H_3O^+}(ac)$$

$$\mathrm{:\ddot{C}l{-}H} + \mathrm{:\ddot{O}{-}H\ (con\ H)} \longrightarrow \mathrm{:\ddot{C}l:^-} + \left[\mathrm{H{-}\ddot{O}{-}H\ (con\ H)}\right]^+ \qquad [16.3]$$

Ácido Base

La molécula polar H_2O promueve la ionización de los ácidos en disoluciones acuosas aceptando un protón para formar H_3O^+.

Brønsted y Lowry propusieron definiciones de ácidos y bases en términos de su capacidad de transferir protones:

- Un *ácido* es una sustancia (molécula o ion) que dona un protón a otra sustancia.
- Una *base* es una sustancia que acepta un protón.

Entonces, cuando el HCl se disuelve en agua (ecuación 16.3), el HCl actúa como un **ácido de Brønsted-Lowry** (dona un protón al H_2O) y el H_2O actúa como una **base de Brønsted-Lowry** (acepta un protón del HCl).

Como el énfasis del concepto Brønsted-Lowry se encuentra en la transferencia de protones, el concepto también se aplica a reacciones que no ocurren en las disoluciones acuosas.

Por ejemplo, en el caso de la reacción entre el HCl y el NH_3 se transfiere un protón del ácido HCl hacia la base NH_3:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}-H \; + \; :\underset{H}{\overset{H}{N}}-H \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^{-} \; + \; \left[H-\underset{H}{\overset{H}{N}}-H \right]^{+} \qquad [16.4]$$

Ácido Base

La película opaca que se forma en las ventanas de los laboratorios de química general y en el material de vidrio del laboratorio se debe principalmente al NH_4Cl formado por la reacción en fase gaseosa de HCl y NH_3.

Consideremos otro ejemplo que compare la relación entre las definiciones de ácidos y bases de Arrhenius y las de Brønsted-Lowry, una disolución acuosa de amoniaco, en la que ocurre el siguiente equilibrio:

$$\underset{\text{Base}}{NH_3(ac)} + \underset{\text{Ácido}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons NH_4^{+}(ac) + OH^{-}(ac) \qquad [16.5]$$

El amoniaco es una base de Brønsted-Lowry porque acepta un protón del H_2O. También es una base de Arrhenius porque al agregarla al agua da lugar a un aumento de la concentración de $OH^{-}(ac)$.

Un ácido y una base siempre actúan de manera conjunta para transferir un protón. En otras palabras, una sustancia puede funcionar como un ácido solo si otra sustancia se comporta simultáneamente como una base. Para que sea un ácido de Brønsted-Lowry, una molécula o un ion deben tener un átomo de hidrógeno que pueda perder en forma de ion H^{+}. Para que sea una base de Brønsted-Lowry, una molécula o un ion deben tener un par de electrones no enlazantes que se puede utilizar para enlazar al ion H^{+}.

Algunas sustancias actúan como ácido en una reacción y como base en otra. Por ejemplo, el H_2O es una base de Brønsted-Lowry en la ecuación 16.3 y un ácido de Brønsted-Lowry en la ecuación 16.5. Una sustancia que es capaz de actuar como un ácido o como una base se conoce como **anfótera**. Una sustancia anfótera actúa como base cuando se combina con algo más ácido que ella, y como ácido si lo hace con algo más básico que ella.



PIÉNSELO UN POCO

En la reacción directa en este equilibrio, ¿qué sustancia actúa como la base de Brønsted-Lowry?

$$H_2S(ac) + CH_3NH_2(ac) \rightleftharpoons HS^{-}(ac) + CH_3NH_3^{+}(ac)$$

Pares conjugados ácido-base

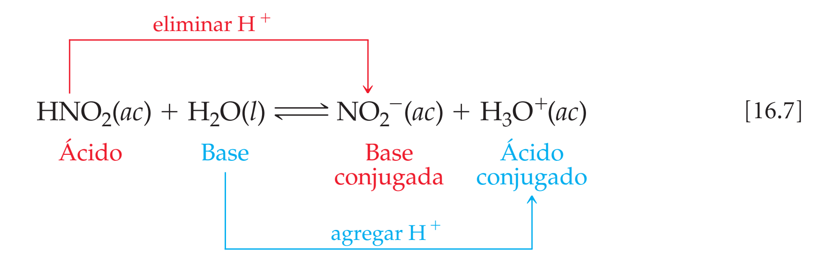
En cualquier equilibrio ácido-base, tanto la reacción directa (hacia la derecha) como la inversa (hacia la izquierda) implican la transferencia de protones. Por ejemplo, considere la reacción de un ácido, el cual indicaremos como HX, con agua:

$$HX(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons X^{-}(ac) + H_3O^{+}(ac) \qquad [16.6]$$

En la reacción directa, el HX dona un protón al H_2O. Por lo tanto, HX es el ácido de Brønsted-Lowry y H_2O es la base de Brønsted-Lowry. En la reacción inversa, el ion H_3O^{+} dona un protón al ion X^{-}, por lo que H_3O^{+} es el ácido y el X^{-} es la base. Cuando el ácido HX dona un protón, queda una sustancia X^{-}, la cual puede actuar como una base. Asimismo, cuando el H_2O actúa como una base, genera H_3O^{+}, el cual puede actuar como un ácido.

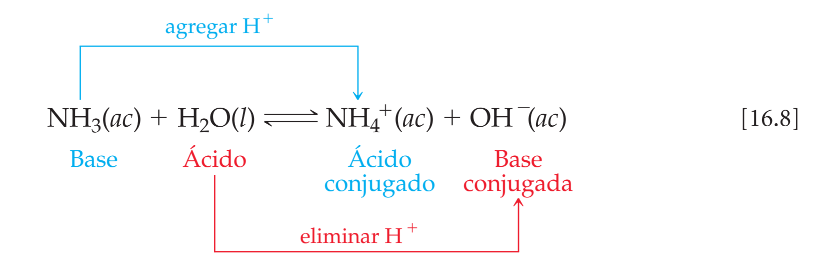
Un ácido y una base como HX y X^-, que solo difieren en la presencia o ausencia de un protón, se conocen como **par conjugado ácido-base**.* Todo ácido tiene una **base conjugada**, la cual se forma eliminando un protón del ácido. Por ejemplo, OH^- es la base conjugada de H_2O, y X^- es la base conjugada de HX. De forma similar, toda base está asociada con un **ácido conjugado**, el cual se forma agregando un protón a la base. Así, H_3O^+ es el ácido conjugado de H_2O, y HX es el ácido conjugado de X^-.

En cualquier reacción ácido-base (transferencia de protones), podemos identificar dos conjuntos de pares ácido-base. Por ejemplo, considere la reacción entre el ácido nitroso (HNO_2) y el agua:



$$HNO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NO_2^-(ac) + H_3O^+(ac) \quad [16.7]$$

De forma similar, en el caso de la reacción entre NH_3 y H_2O (ecuación 16.5), tenemos



$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \quad [16.8]$$

EJERCICIO RESUELTO 16.1 Identificar ácidos y bases conjugados

a) ¿Cuál es la base conjugada de $HClO_4$, H_2S, PH_4^+, HCO_3^-? ***b***) ¿Cuál es el ácido conjugado de CN^-, SO_4^{2-}, H_2O, HCO_3^-?

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide dar la base conjugada de una serie de ácidos y el ácido conjugado de otra serie de bases.

Estrategia La base conjugada de una sustancia es simplemente la sustancia original menos un protón, y el ácido conjugado de una sustancia es la sustancia original más un protón.

Solución

a) El $HClO_4$ menos un protón (H^+) es ClO_4^-. Las otras bases conjugadas son HS^-, PH_3 y CO_3^{2-}.

b) El CN^- más un protón (H^+) es HCN. Los otros ácidos conjugados son, H_3O^+ y H_2CO_3. Observe que el ion bicarbonato o carbonato ácido (HCO_3^-) es un anfótero, ya que puede actuar como ácido o como base.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula del ácido conjugado para cada una de las siguientes especies: HSO_3^-, F^-, PO_4^{3-}, CO.

Respuestas: H_2SO_3, HF, HPO_4^{2-}, HCO^+

Una vez que domine la identificación de pares conjugados ácido-base, no es difícil escribir ecuaciones para las reacciones que implican ácidos y bases de Brønsted-Lowry (reacciones de transferencia de protones).

*La palabra *conjugado* hace referencia a dos sustancias "unidas como un par".

EJERCICIO RESUELTO 16.2 **Escritura de ecuaciones para reacciones de transferencia de protones**

El ion hidrógeno sulfito o sulfito ácido (HSO_3^-) es un anfótero. Escriba una ecuación para la reacción de HSO_3^- con agua, ***a***) en la que el ion actúe como un ácido y ***b***) en la que el ion actúe como una base. En ambos casos, identifique los pares conjugados ácido-base.

SOLUCIÓN

Análisis y Estrategia Se nos pide escribir dos ecuaciones que representen reacciones entre HSO_3^- y el agua, una en la que el HSO_3^- debe donar un protón al agua y, por consiguiente, actuar como un ácido de Brønsted-Lowry, y una en la que el HSO_3^- debe aceptar un protón del agua y, en consecuencia, actuar como una base. También se nos pide identificar los pares conjugados en cada ecuación.

Solución

a)
$$HSO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons SO_3^{2-}(ac) + H_3O^+(ac)$$

Los pares conjugados en esta ecuación son HSO_3^- (ácido) y SO_3^{2-} (base conjugada); además, H_2O (base) y H_3O^+ (ácido conjugado).

b)
$$HSO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(ac) + OH^-(ac)$$

Los pares conjugados en esta ecuación son H_2O (ácido) y OH^- (base conjugada) y HSO_3^- (base) y H_2SO_3 (ácido conjugado).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Cuando el óxido de litio (Li_2O) se disuelve en agua, la disolución se vuelve básica a partir de la reacción del ion óxido (O^{2-}) con agua. Escriba la reacción que ocurre e identifique los pares conjugados ácido-base.

Respuesta: $O^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow OH^-(ac) + OH^-(ac)$. El OH^- es el ácido conjugado de O^{2-} y también es la base conjugada de H_2O

Fuerzas relativas de ácidos y bases

Algunos ácidos son mejores donadores de protones que otros; asimismo, algunas bases son mejores receptoras de protones que otras. Si clasificamos a los ácidos de acuerdo con su capacidad de donar un protón, encontramos que cuanto más fácil una sustancia cede un protón, con menos facilidad su base conjugada lo acepta. De forma similar, cuanto más fácil una base acepta un protón, su ácido conjugado lo cede con menos facilidad. En otras palabras, *cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada; cuanto más fuerte es una base, más débil es su ácido conjugado*. Entonces, si sabemos algo sobre la fuerza de un ácido (su capacidad de donar protones), también sabemos algo sobre la fuerza de su base conjugada (su capacidad de aceptar protones).

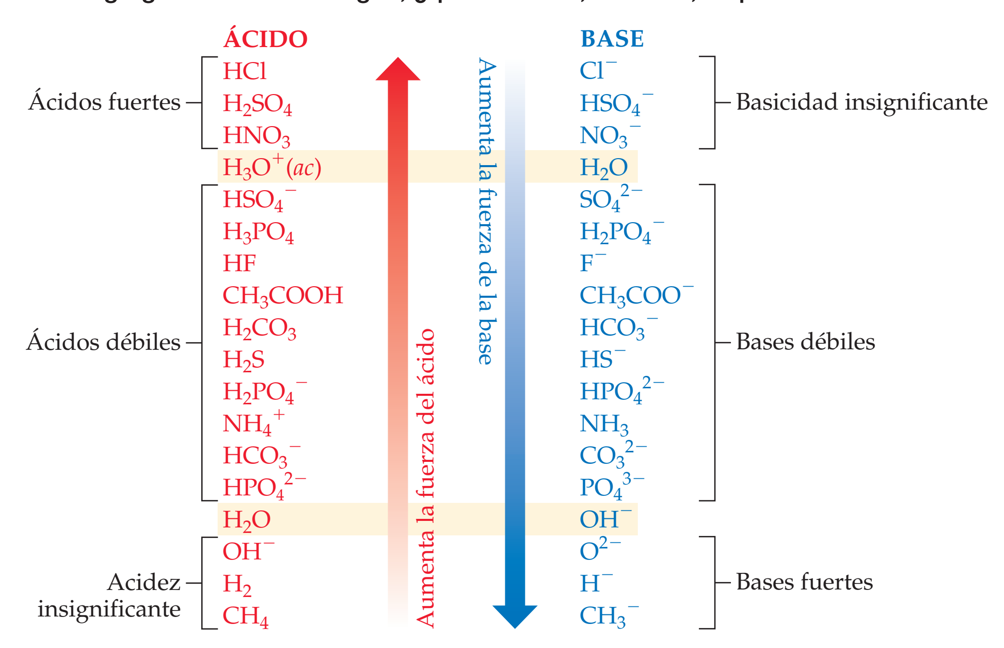
La ▶ **FIGURA 16.3** ilustra la relación inversa entre las fuerzas de los ácidos y las fuerzas de sus bases conjugadas. Aquí hemos agrupado los ácidos y las bases en tres amplias categorías de acuerdo con su comportamiento en el agua.

1. Un *ácido fuerte* transfiere por completo sus protones al agua y no quedan moléculas sin disociar en la disolución. (Sección 4.3) Su base conjugada tiene una tendencia insignificante a protonarse (esto es, a aceptar protones) en una disolución acuosa. (*La base conjugada de un ácido fuerte presenta una basicidad insignificante*).
2. Un *ácido débil* solo se disocia parcialmente en disolución acuosa y, por lo tanto, existe en la disolución como una mezcla del ácido y su base conjugada. La base conjugada de un ácido débil muestra una ligera capacidad para eliminar protones del agua. (*La base conjugada de un ácido débil es una base débil*).
3. Una sustancia con una *acidez insignificante* contiene hidrógeno, pero no presenta un comportamiento ácido en el agua. Su base conjugada es una base fuerte, que reacciona por completo con el agua extrayendo protones para formar iones OH^-. (*La base conjugada de una sustancia con acidez insignificante es una base fuerte*).

Los iones $H^+(ac)$ y $OH^-(ac)$ son, respectivamente, el ácido más fuerte posible y la base más fuerte posible que pueden existir en equilibrio en disolución acuosa. Los ácidos más fuertes reaccionan con el agua para producir iones $H^+(ac)$, y las bases fuertes reaccionan con el agua para producir iones $OH^-(ac)$. Esto se conoce como *efecto de nivelación*.

IMAGINE

Si se agregan iones O^{2-} al agua, ¿qué reacción, si acaso, se presenta?



▲ **FIGURA 16.3 Fuerzas relativas de algunos pares conjugados ácido-base.** Los dos miembros de cada par se presentan en posiciones opuestas una de otra en las dos columnas.

PIÉNSELO UN POCO

Puesto que el $HClO_4$ es un ácido fuerte, ¿cómo se clasifica la basicidad del ClO_4^-?

Podemos considerar que las reacciones de transferencia de protones están regidas por las capacidades relativas de dos bases para extraer protones. Por ejemplo, considere la transferencia de protones que ocurre cuando un ácido HX se disuelve en agua:

$$HX(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + X^-(ac) \quad [16.9]$$

Si H_2O (la base en la reacción directa) es una base más fuerte que X^- (la base conjugada del HX), entonces el H_2O extraerá el protón del HX para producir H_3O^+ y X^-. Como resultado, el equilibrio se encontrará hacia la derecha. Esto describe el comportamiento de un ácido fuerte en agua. Por ejemplo, cuando el HCl se disuelve en agua, la disolución consiste casi completamente en iones H_3O^+ y Cl^- con una concentración insignificante de moléculas de HCl.

$$HCl(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac) \quad [16.10]$$

El H_2O es una base más fuerte que el Cl^- (figura 16.3), por lo que el H_2O adquiere el protón para convertirse en el ion hidronio.

Cuando el X^- es una base más fuerte que el H_2O, el equilibrio se encontrará hacia la izquierda. Esta situación se presenta cuando HX es un ácido débil. Por ejemplo, una disolución acuosa de ácido acético consiste principalmente en moléculas de CH_3COOH con relativamente pocos iones H_3O^+ y CH_3COO^-.

$$CH_3COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3COO^-(ac) \quad [16.11]$$

El CH_3COO^- es una base más fuerte que el H_2O (figura 16.3) y, por lo tanto, extrae el protón del H_3O^+.

A partir de estos ejemplos concluimos que, *en toda reacción ácido-base, la posición del equilibrio favorece la transferencia del protón desde el ácido más fuerte hasta la base más fuerte para formar el ácido más débil y la base más débil.*

EJERCICIO RESUELTO 16.3 **Predicción de la posición de un equilibrio de transferencia de protones**

Para la siguiente reacción de transferencia de protones, utilice la figura 16.3 para predecir si el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (es decir, $K_c < 1$) o hacia la derecha ($K_c > 1$):

$$HSO_4^-(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(ac) + HCO_3^-(ac)$$

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide predecir si el equilibrio se desplaza hacia la derecha, favoreciendo a los productos, o hacia la izquierda, favoreciendo a los reactivos.

Estrategia Esta es una reacción de transferencia de protones y la posición del equilibrio favorecerá que el protón se transfiera hacia la base más fuerte de las dos. Las dos bases en la ecuación son CO_3^{2-}, la base de la reacción directa como está escrita, y SO_4^{2-}, la base conjugada del HSO_4^-. Podemos encontrar las posiciones relativas de estas dos bases en la figura 16.3 para determinar cuál es la base más fuerte.

Solución El ion CO_3^{2-} aparece más abajo en la columna de la derecha de la figura 16.3 y, por lo tanto, es una base más fuerte que el SO_4^{2-}. Por consiguiente, el CO_3^{2-} obtendrá de manera preferente el protón para convertirse en HCO_3^-, mientras que el SO_4^{2-} permanecerá casi sin protonar. El equilibrio resultante estará desplazado hacia la derecha, favoreciendo a los productos (es decir, $K_c > 1$):

$$\underset{\text{Ácido}}{HSO_4^-(ac)} + \underset{\text{Base}}{CO_3^{2-}(ac)} \rightleftharpoons \underset{\text{Base conjugada}}{SO_4^{2-}(ac)} + \underset{\text{Ácido conjugado}}{HCO_3^-(ac)} \qquad K_c > 1$$

Comentario De los dos ácidos de la ecuación, HSO_4^- y HCO_3^-, el más fuerte (HSO_4^-) cede un protón más fácilmente, mientras que el más débil (HCO_3^-) tiende a retener su protón. Así, el equilibrio favorece el sentido en el que el protón se separa desde el ácido más fuerte para unirse a la base más fuerte.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para cada una de las siguientes reacciones, utilice la figura 16.3 para predecir si el equilibrio se desplaza hacia la izquierda o hacia la derecha:

a) $HPO_4^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(ac) + OH^-(ac)$

b) $NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_2O(l)$

Respuestas: ***a***) izquierda, ***b***) derecha

16.3 LA AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA

Una de las propiedades químicas más importantes del agua es su capacidad de actuar, ya sea como un ácido o una base de Brønsted-Lowry. En presencia de un ácido, actúa como un receptor de protones; en presencia de una base, actúa como un donador. De hecho, una molécula de agua puede donar un protón a otra molécula de agua:

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(ac) + H_3O^+(ac)$$

$$:\ddot{O}-H(\text{H}) + :\ddot{O}-H(\text{H}) \rightleftharpoons :\ddot{O}:^-(\text{H}) + [H-\ddot{O}-H(\text{H})]^+ \qquad [16.12]$$

Ácido   Base

A este proceso se le conoce como **autoionización** del agua.

Puesto que las reacciones directas e inversas en la ecuación 16.12 son extremadamente rápidas, ninguna molécula de agua permanece ionizada durante mucho tiempo. A temperatura ambiente, solo aproximadamente dos de cada 10^9 moléculas de agua se ionizan en cualquier momento. Así, el agua pura consiste casi por completo en moléculas de H_2O y es una muy mala conductora de la electricidad. Sin embargo, como veremos pronto, la autoionización del agua es muy importante.



Solución ácida
$[H^+] > [OH^-]$
$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$



Solución neutra
$[H^+] = [OH^-]$
$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$



Solución básica
$[H^+] < [OH^-]$
$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

▲ **FIGURA 16.4** **Concentraciones relativas de H^+ y OH^- en soluciones acuosas a 25 °C.**

El producto iónico del agua

La expresión de la constante de equilibrio para la autoionización del agua es:

$$K_c = [H_3O^+][OH^-] \qquad [16.13]$$

El término $[H_2O]$ se excluye de la expresión de la constante de equilibrio debido a que excluimos las concentraciones de los sólidos y líquidos puros. (Sección 15.4) Como esta expresión se refiere en específico a la autoionización del agua, utilizamos el símbolo K_w para denotar la constante de equilibrio, la cual conocemos como la **constante del producto iónico** del agua. A 25 °C, K_w es igual a 1.0×10^{-14}. Entonces, tenemos

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (\text{a } 25\ °\text{C}) \qquad [16.14]$$

Debido a que utilizamos $H^+(ac)$ y $H_3O^+(ac)$ de modo indistinto para representar al protón hidratado, la reacción de autoionización del agua también se escribe como

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac) \qquad [16.15]$$

Asimismo, la expresión para K_w puede escribirse en términos de H_3O^+ o H^+, y K_w tiene el mismo valor en cualquier caso:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (\text{a } 25\ °\text{C}) \qquad [16.16]$$

Esta expresión de la constante de equilibrio y el valor de K_w a 25 °C son muy importantes y debe aprenderlas de memoria.

Se dice que una disolución en la que $[H^+] = [OH^-]$ es *neutra*. Sin embargo, en la mayoría de las disoluciones, las concentraciones de H^+ y OH^- son distintas. Conforme aumenta la concentración de uno de estos iones, la concentración del otro debe disminuir, de tal forma que el producto de sus concentraciones sea igual a 1.0×10^{-14} (▲ **FIGURA 16.4**).

EJERCICIO RESUELTO 16.4 Cálculo de $[H^+]$ para el agua pura

Calcule los valores de $[H^+]$ y $[OH^-]$ en una disolución neutra a 25 °C.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide determinar las concentraciones de los iones H^+ y OH^- en una disolución neutra a 25 °C.

Estrategia Utilizaremos la ecuación 16.16 y el hecho de que, por definición, $[H^+] = [OH^-]$ en una disolución neutra.

Solución Representaremos con x la concentración de $[H^+]$ y $[OH^-]$ en una disolución neutra. Esto da

$$[H^+][OH^-] = (x)(x) = 1.0 \times 10^{-14}$$
$$x^2 = 1.0 \times 10^{-14}$$
$$x = 1.0 \times 10^{-7}\,M = [H^+] = [OH^-]$$

En una disolución ácida, $[H^+]$ es mayor que $1.0 \times 10^{-7}\,M$; en una disolución básica, $[H^+]$ es menor que $1.0 \times 10^{-7}\,M$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Indique si las disoluciones con cada una de las siguientes concentraciones iónicas son neutras, ácidas o básicas: ***a***) $[H^+] = 4 \times 10^{-9}\ M$; ***b***) $[OH^-] = 1 \times 10^{-7}\ M$; ***c***) $[OH^-] = 7 \times 10^{-13}\ M$.

Respuestas: ***a***) básica, ***b***) neutra, ***c***) ácida

Lo que hace que la ecuación 16.16 sea particularmente útil es que es aplicable tanto al agua pura como a cualquier solución acuosa. Aunque el equilibrio entre $H^+(ac)$ y $OH^-(ac)$, al igual que otros equilibrios iónicos, se ve un poco afectado por la presencia de iones adicionales en la disolución, se acostumbra ignorar tales efectos iónicos, excepto en trabajos que requieren una precisión excepcional. Así, la ecuación 16.16 se considera válida para cualquier disolución acuosa diluida y se puede utilizar para calcular ya sea $[H^+]$ (si se conoce $[OH^-]$) u $[OH^-]$ (si se conoce $[H^+]$).

EJERCICIO RESUELTO 16.5 **Cálculo de $[H^+]$ a partir de $[OH^-]$**

Calcule la concentración de $H^+(ac)$ en ***a***) una disolución en la que $[OH^-]$ es 0.010 *M*, ***b***) una disolución en la que $[OH^-]$ es $1.8 \times 10^{-9}\ M$. *Nota:* En este problema y en todos los que siguen, supondremos que la temperatura es 25 °C, a menos que se indique otro valor.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide calcular la concentración de $[H^+]$ en una disolución acuosa en la que conocemos la concentración del ion hidróxido.

Estrategia Utilizaremos la expresión de la constante de equilibrio para la autoionización del agua y el valor de K_w para despejar cada concentración desconocida.

Solución

a) Utilizando la ecuación 16.16, tenemos:

$$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{(1.0 \times 10^{-14})}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.010} = 1.0 \times 10^{-12}\ M$$

Esta disolución es básica porque $[OH^-] > [H^+]$

b) En este caso,

$$[H^+] = \frac{(1.0 \times 10^{-14})}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-9}} = 5.6 \times 10^{-6}\ M$$

Esta disolución es ácida porque $[H^+] > [OH^-]$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la concentración de $OH^-(ac)$ en una disolución en la que ***a***) $[H^+] = 2 \times 10^{-6}\ M$; ***b***) $[H^+] = [OH^-]$; ***c***) $[H^+] = 100 \times [OH^-]$.

Respuestas: ***a***) $5 \times 10^{-9}\ M$, ***b***) $1.0 \times 10^{-7}\ M$, ***c***) $1.0 \times 10^{-8}\ M$

16.4 LA ESCALA DE pH

La concentración molar de $H^+(ac)$ en una disolución acuosa es, por lo general, muy pequeña. Por lo tanto, por conveniencia, expresaremos $[H^+]$ en términos del **pH**, el cual es el logaritmo negativo de base 10 de $[H^+]$:*

$$\text{pH} = -\log[H^+] \qquad [16.17]$$

Si necesita repasar el uso de logaritmos, lea el apéndice A.

Podemos utilizar la ecuación 16.17 para calcular el pH de una disolución neutra a 25 °C (es decir, una en la que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$):

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-7}) = -(-7.00) = 7.00$$

El pH de una disolución neutra es 7.00 a 25 °C. Observe que el pH se reporta con dos cifras decimales, ya que solo los números a la derecha del punto decimal son cifras significativas en

*Como $[H^+]$ y $[H_3O^+]$ se utilizan indistintamente, podría encontrar que el pH se define como $-\log[H_3O^+]$.

TABLA 16.1 • Relaciones entre (H^+), (OH^-) y pH a 25 °C

Tipo de disolución	$[H^+]$ (M)	$[OH^-]$ (M)	pH
Ácida	$>1.0 \times 10^{-7}$	$<1.0 \times 10^{-7}$	<7.00
Neutral	1.0×10^{-7}	1.0×10^{-7}	7.00
Básica	$<1.0 \times 10^{-7}$	$>1.0 \times 10^{-7}$	>7.00

un logaritmo. Como nuestro valor original para la concentración (1.0×10^{-7} M) tiene dos cifras significativas, el pH correspondiente tiene dos cifras decimales (7.00).

¿Qué le ocurre al pH de una disolución conforme hacemos que esta última se vuelva más y más ácida, de tal forma que $[H^+]$ aumenta? Debido al signo negativo del término logarítmico de la ecuación 16.17, *el pH disminuye conforme* $[H^+]$ *aumenta*. Por ejemplo, el pH de una disolución neutra ($[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ M) es 7.00, pero cuando agregamos suficiente ácido para hacer $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}$ M, el pH es

$$pH = -\log(1.0 \times 10^{-3}) = -(-3.00) = 3.00$$

A 25 °C, el pH de una disolución ácida es menor que 7.00.

También podemos calcular el pH de una disolución básica, una en la que $[OH^-] > 1.0 \times 10^{-7}$ M. Suponga que $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-3}$ M. Utilizamos la ecuación 16.16 para calcular $[H^+]$ para esta disolución, y la ecuación 16.17 para calcular el pH:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-3}} = 5.0 \times 10^{-12}\ M$$

$$pH = -\log(5.0 \times 10^{-12}) = 11.30$$

A 25 °C el pH de una disolución básica es mayor que 7.00. La ▲ **TABLA 16.1** resume las relaciones entre $[H^+]$, $[OH^-]$ y el pH.



PIÉNSELO UN POCO

¿Es posible que una disolución tenga un pH negativo? Si es así, ¿qué pH significaría una solución básica o ácida?

Tal vez piense que cuando $[H^+]$ es muy pequeña, como es frecuente, no es importante. Nada está más alejado de la realidad. Si $[H^+]$ es parte de una ley de rapidez cinética, por ejemplo, si se modifica su concentración, cambia la rapidez. (Sección 14.3) De este modo, si la ley de rapidez es de primer orden con respecto a $[H^+]$, duplicar su concentración duplicará la rapidez, incluso si el cambio es solo de 1×10^{-7} M a 2×10^{-7} M. En los sistemas biológicos muchas reacciones implican la transferencia de protones y tienen velocidades que dependen de $[H^+]$. Como las velocidades de estas reacciones son cruciales, el pH de los fluidos biológicos debe mantenerse dentro de límites estrechos. Por ejemplo, la sangre de los seres humanos tiene un intervalo normal de pH de 7.35 y 7.45. Si el pH se aparta mucho de este pequeño intervalo, puede sobrevenir una enfermedad o incluso la muerte.

EJERCICIO RESUELTO 16.6 Cálculo del pH a partir de $[H^+]$

Calcule los valores de pH para las dos disoluciones descritas en el ejercicio resuelto 16.5.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide determinar el pH de disoluciones acuosas para las que ya calculamos $[H^+]$.

Estrategia Podemos calcular el pH utilizando la ecuación que lo define, ecuación 16.17.

Solución

a) En el primer caso, encontramos que $[H^+]$ es 1.0×10^{-12} M, así que

$$pH = -\log(1.0 \times 10^{-12}) = -(-12.00) = 12.00$$

Como 1.0×10^{-12} tiene dos cifras significativas, el pH tiene dos posiciones decimales, 12.00.

b) En la segunda disolución, $[H^+] = 5.6 \times 10^{-6}$ *M*. Antes de realizar el cálculo, es útil estimar el pH. Para hacerlo, vemos que $[H^+]$ se encuentra entre 1×10^{-6} y 1×10^{-5}. Entonces, esperamos que el pH se encuentre entre 6.0 y 5.0. Utilizamos la ecuación 16.17 para calcular el pH:

$$pH = -\log(5.6 \times 10^{-6}) = 5.25$$

Comprobación Después de calcular un pH, es útil compararlo con su estimación anterior. En este caso el pH, como predijimos, se encuentra entre 6 y 5. Si el pH calculado y el estimado no coincidieran, tendríamos que reconsiderar nuestro cálculo, estimación o ambos.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) En una muestra de jugo de limón, $[H^+] = 3.8 \times 10^{-4}$ *M*. ¿Cuál es el pH? ***b***) Una disolución limpiadora de ventanas comúnmente disponible tiene una $[OH^-] = 1.9 \times 10^{-6}$ *M*. ¿Cuál es el pH?

Respuestas: ***a***) 3.42, ***b***) $[H^+] = 5.3 \times 10^{-9}$ *M*, por lo que el pH = 8.28

El pOH y otras escalas "p"

El logaritmo negativo también es una forma conveniente de expresar las magnitudes de cantidades pequeñas. Utilizamos la convención de que el logaritmo negativo de una cantidad se indica como "p" (cantidad). Entonces, podemos expresar la concentración de OH^- como pOH:

$$pOH = -\log[OH^-] \quad [16.18]$$

Asimismo, pK_w es igual a $-\log K_w$.

Tomando el logaritmo negativo de ambos lados de la expresión de la constante de equilibrio para el agua, $K_w = [H^+][OH^-]$, obtenemos

$$-\log[H^+] + (-\log[OH^-]) = -\log K_w \quad [16.19]$$

de la cual obtenemos la siguiente expresión útil:

$$pH + pOH = 14.00 \quad (a\ 25\ °C) \quad [16.20]$$

Los valores de pH y pOH característicos de varias disoluciones conocidas se muestran en la ▶ **FIGURA 16.5**. Observe que un cambio en $[H^+]$ por un factor de 10 hace que el pH cambie en una unidad. Así, la concentración de $H^+(ac)$ en una disolución con pH de 6 es 10 veces mayor que la concentración $H^+(ac)$ en una disolución con pH de 7.


PIÉNSELO UN POCO

Si el pOH de una disolución es 3.00, ¿cuál es el pH de la disolución? ¿La disolución es ácida o básica?

EJERCICIO RESUELTO 16.7 Cálculo de $[H^+]$ a partir del pOH

Una muestra de un jugo de manzana recién preparado tiene un pOH de 10.24. Calcule $[H^+]$.

SOLUCIÓN

Análisis Debemos calcular $[H^+]$ a partir del pOH.

Estrategia Utilizaremos primero la ecuación 16.20, pH + pOH = 14.00, para calcular el pH a partir del pOH. Después utilizaremos la ecuación 16.17 para determinar la concentración de H^+.

Resolución A partir de la ecuación 16.17, tenemos

$$pH = 14.00 - pOH$$

$$pH = 14.00 - 10.24 = 3.76$$

Ahora, utilizando la ecuación 16.17:

$$pH = -\log[H^+] = 3.76$$

Entonces,

$$\log[H^+] = -3.76$$

Para encontrar $[H^+]$ debemos determinar el *antilogaritmo* de −3.76. Las calculadoras científicas tienen una función antilog (algunas veces marcada como INV log o 10^x), la cual nos permite realizar el cálculo:

$$[H^+] = \text{antilog}(-3.76) = 10^{-3.76} = 1.7 \times 10^{-4}\ M$$

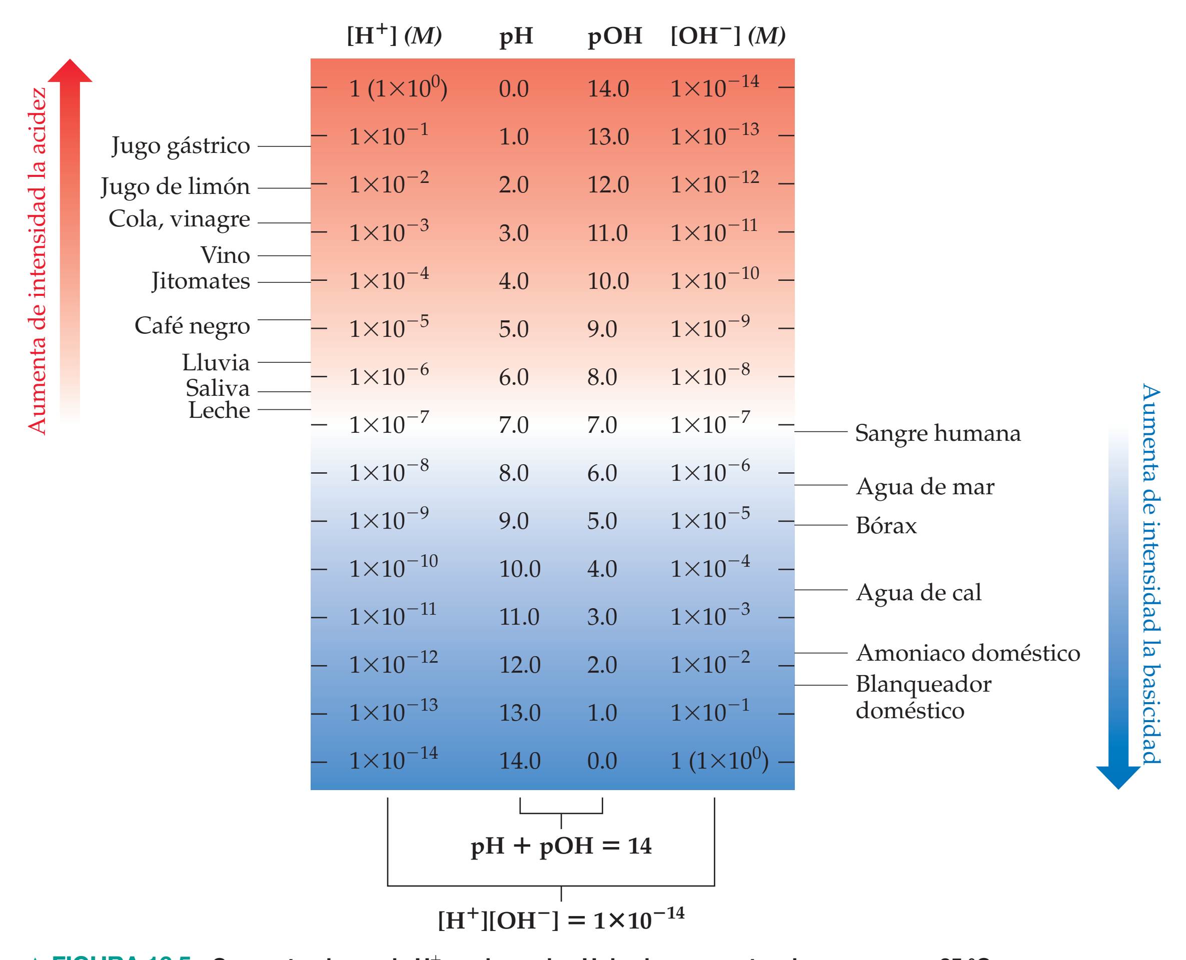
Comentario El número de cifras significativas de $[H^+]$ es dos porque el número de posiciones decimales del pH es dos.

Comprobación Como el pH se encuentra entre 3.0 y 4.0, sabemos que $[H^+]$ estará entre 1×10^{-3} *M* y 1.0×10^{-4} *M*. Nuestra $[H^+]$ calculada se encuentra dentro de este intervalo estimado.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución que se formó al disolver una tableta de antiácido tiene un pH de 9.18. Calcule $[OH^-]$.

Respuesta: $[OH^-] = 1.5 \times 10^{-5}$



▲ **FIGURA 16.5** **Concentraciones de H^+ y valores de pH de algunas sustancias comunes a 25 °C.**

Medición del pH

El pH de una disolución puede medirse con rapidez y exactitud con un *pHmetro* (▶ **FIGURA 16.6**). Para comprender plenamente cómo funciona este importante dispositivo, es necesario contar con conocimientos de electroquímica, un tema que trataremos en el capítulo 20. En resumen, un pHmetro consiste en un par de electrodos conectados a un dispositivo capaz de medir pequeños voltajes, del orden de milivolts. Cuando los electrodos se introducen en una disolución, se genera un voltaje, el cual varía con el pH. Este voltaje es leído por el pHmetro, que está calibrado para dar el pH.

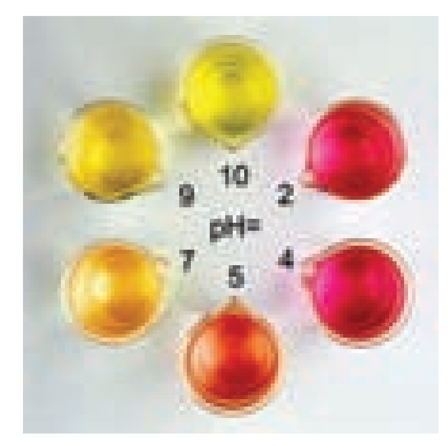
Aunque son menos precisos, los indicadores ácido-base también pueden utilizarse para medir el pH. Un indicador ácido-base es una sustancia colorida que por sí misma puede existir en forma de ácido o de base. Las dos formas tienen diferentes colores. Entonces, el indicador se torna de un color con un pH más bajo y de otro con un pH más alto. Si conoce el pH en el que el indicador cambia de una forma a la otra, es posible determinar si una disolución tiene un pH mayor o menor que este valor. Por ejemplo, el tornasol cambia de color a un pH cercano a 7. Sin embargo, el cambio de color no está muy definido. El tornasol rojo indica un pH de aproximadamente 5 o menor, y el tornasol azul indica un pH de 8 o mayor.



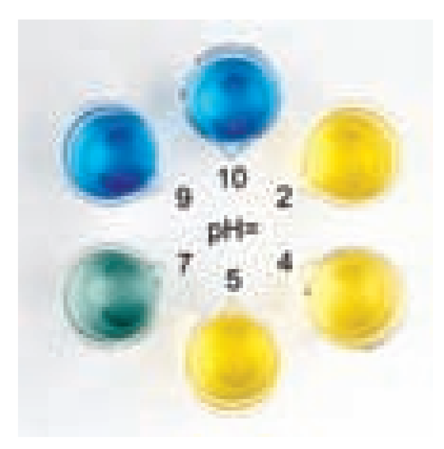
▲ **FIGURA 16.6** **Un pHmetro digital.** El dispositivo es un milivoltímetro y los electrodos que están inmersos en la disolución que se está probando producen un voltaje que depende del pH de la disolución.

IMAGINE

¿Cuál de estos indicadores es más adecuado para distinguir entre una disolución que es ligeramente ácida y una que es ligeramente básica?



Rojo de metilo



Azul de bromotimol

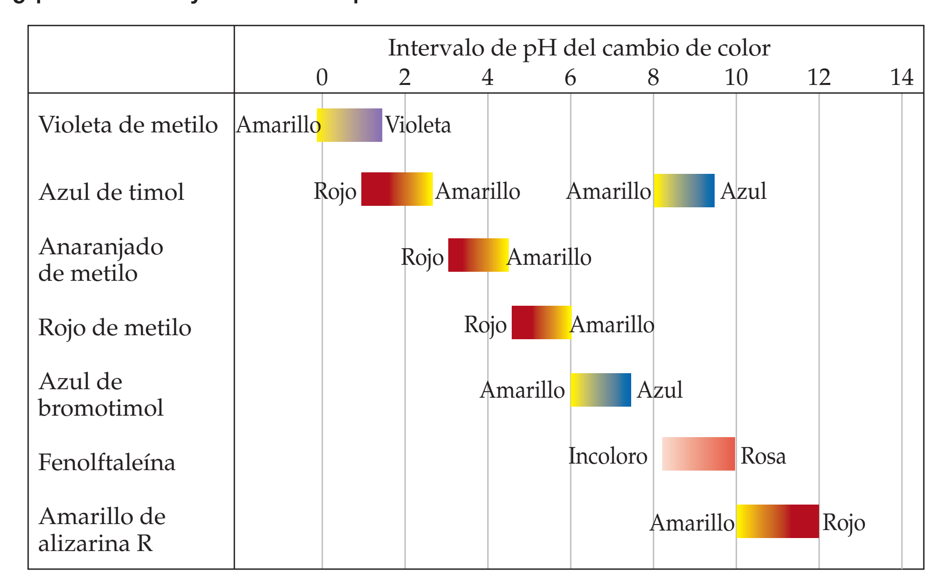


Fenolftaleína

▲ **FIGURA 16.8 Disoluciones que contienen tres indicadores ácido-base comunes para varios valores del pH.**

IMAGINE

Si una disolución incolora se vuelve rosa cuando se agrega fenolftaleína, ¿qué se concluye acerca del pH de la disolución?



▲ **FIGURA 16.7 Intervalos de pH de algunos indicadores ácido-base comunes.** La mayoría de los indicadores tienen un intervalos útil de aproximadamente 2 unidades de pH.

En la ▲ **FIGURA 16.7** se presentan algunos de los indicadores más comunes. Por ejemplo, la gráfica indica que el rojo de metilo cambia de color en el intervalo de pH de 4.5 a 6.0. Por debajo de un pH de 4.5, se encuentra en su forma ácida, que es roja. En el intervalo entre 4.5 a 6.0, gradualmente se convierte a su forma básica, la cual tiene un color amarillo. Una vez que el pH se eleva arriba de 6, la conversión es completa y la disolución es amarilla. En la ◀ **FIGURA 16.8** se muestra este cambio de color junto con los indicadores de azul de bromotimol y de fenolftaleína. La cinta de papel impregnada con varios indicadores se utiliza mucho para hacer determinaciones aproximadas de los valores de pH.

16.5 ÁCIDOS Y BASES FUERTES

La química de una disolución acuosa con frecuencia depende de manera crucial del pH de la disolución. Por lo tanto, es importante analizar cómo se relaciona el pH con las concentraciones de ácidos y bases. Los casos más sencillos son aquellos que implican ácidos y bases fuertes. Los ácidos y las bases fuertes son *electrolitos fuertes* que existen en disolución acuosa completamente como iones. En realidad, hay pocos ácidos y bases fuertes comunes (véase la tabla 4.2).

Ácidos fuertes

Los siete ácidos fuertes más comunes incluyen seis ácidos monopróticos (HCl, HBr, HI, HNO_3 $HClO_3$ y $HClO_4$) y un ácido diprótico (H_2SO_4). El ácido nítrico (HNO_3) ejemplifica el comportamiento de los ácidos fuertes monopróticos. Para efectos prácticos, una disolución acuosa de HNO_3 consiste por completo en iones H_3O^+ y NO_3^-.

$$HNO_3(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + NO_3^-(ac) \quad \text{(ionización completa)} \qquad [16.21]$$

No hemos utilizado flechas de equilibrio porque la reacción se encuentra por completo hacia la derecha. (Sección 4.1) Como vimos en la sección 16.3, utilizamos indistintamente $H_3O^+(ac)$ y $H^+(ac)$ para representar al protón hidratado en agua. De este modo, simplificamos esta ecuación de ionización de ácidos de la siguiente forma:

$$HNO_3(ac) \longrightarrow H^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

En una disolución acuosa de un ácido fuerte, el ácido normalmente es la única fuente importante de iones H^+.* Como resultado, es sencillo calcular el pH de una disolución de un ácido monoprótico fuerte porque $[H^+]$ es igual a la concentración original del ácido. Por ejemplo, en una disolución de $HNO_3(ac)$ 0.20 *M*, $[H^+] = [NO_3^-] = 0.20\ M$. La situación del ácido diprótico H_2SO_4 es más compleja, como veremos en la sección 16.6.

EJERCICIO RESUELTO 16.8 **Cálculo del pH de un ácido fuerte**

¿Cuál es el pH de una disolución de $HClO_4$ 0.040 *M*?

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia Como el $HClO_4$ es un ácido fuerte, se ioniza por completo y da $[H^+] = [ClO_4^-] = 0.040\ M$.

Solución

$$pH = -\log(0.040) = 1.40$$

Comprobación Como $[H^+]$ se encuentra entre 1×10^{-2} y 1×10^{-1}, el pH estará entre 2.0 y 1.0. Nuestro pH calculado se encuentra dentro del intervalo estimado. Además, como la concentración tiene dos cifras significativas, el pH tiene dos posiciones decimales.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución acuosa de HNO_3 tiene un pH de 2.34. ¿Cuál es la concentración del ácido?

Respuesta: 0.0046 *M*

Bases fuertes

Las bases fuertes solubles más comunes son los hidróxidos iónicos de los metales alcalinos, como NaOH, KOH, y los metales alcalinotérreos más pesados, como $Sr(OH)_2$. Estos compuestos se disocian por completo en iones en una disolución acuosa. Así, una disolución etiquetada como de NaOH 0.30 *M* consiste en de $Na^+(ac)$ 0.30 *M* y de $OH^-(ac)$ 0.30 *M*; en esencia, no hay NaOH sin disociar.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué solución tiene el pH más alto, una disolución de NaOH 0.001 *M* o una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.001 *M*?

EJERCICIO RESUELTO 16.9 **Cálculo del pH de una base fuerte**

¿Cuál es el pH de ***a***) una disolución de NaOH 0.028 *M*, ***b***) una disolución de $Ca(OH)_2$ 0.0011 *M*?

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide calcular el pH de dos disoluciones de bases fuertes.

Estrategia Podemos estimar cada pH por medio de dos métodos equivalentes. Primero, podríamos aplicar la ecuación 16.16 para calcular $[H^+]$ y después la ecuación 16.17 para calcular el pH. De forma alternativa, podríamos utilizar $[OH^-]$ para calcular el pOH y después usar la ecuación 16.20 para calcular el pH.

Solución

a) El NaOH se disocia en agua para dar un ion OH^- por unidad fórmula. Por lo tanto, la concentración de OH^- para la disolución en *a*) es igual a la concentración mencionada de NaOH, es decir, 0.028 *M*.

Método 1:

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.028} = 3.57 \times 10^{-13}\ M \qquad pH = -\log(3.57 \times 10^{-13}) = 12.45$$

Método 2:

$$pOH = -\log(0.028) = 1.55 \qquad pH = 14.00 - pOH = 12.45$$

*Si la concentración del ácido es 10^{-6} *M* o menor, también debemos considerar iones H^+ que resultan de la autoionización del H_2O. Por lo general, la concentración de H^+ proveniente del H_2O es tan pequeña que se puede despreciar.

***b*)** El $Ca(OH)_2$ es una base fuerte que se disocia en agua para dar dos iones OH^- por unidad fórmula. Así, la concentración de $OH^-(ac)$ para la disolución del inciso *b*) es $2 \times (0.0011\ M) = 0.0022\ M$.

Método 1:

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0022} = 4.55 \times 10^{-12}\ M \qquad pH = -\log(4.55 \times 10^{-12}) = 11.34$$

Método 2:

$$pOH = -\log(0.0022) = 2.66 \qquad pH = 14.00 - pOH = 11.34$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la concentración de una disolución de ***a***) KOH que tiene un pH de 11.89; ***b***) $Ca(OH)_2$ que tiene un pH de 11.68?

Respuestas: ***a***) $7.8 \times 10^{-3}\ M$, ***b***) $2.4 \times 10^{-3}\ M$

Aunque todos los hidróxidos de los metales alcalinos son electrolitos fuertes, LiOH, RbOH y CsOH no se encuentran comúnmente en el laboratorio. Los hidróxidos de los metales alcalinotérreos más pesados, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ y $Ba(OH)_2$, también son electrolitos fuertes. Sin embargo, tienen solubilidades limitadas, por lo que se utilizan solo cuando la solubilidad alta no es crítica.

Las disoluciones básicas fuertes también se producen por ciertas sustancias que reaccionan con agua para formar $OH^-(ac)$. Las más comunes contienen el ion óxido. Los óxidos metálicos iónicos, en especial el Na_2O y el CaO, se utilizan con frecuencia en la industria cuando se necesita una base fuerte. El O^{2-} reacciona con agua para formar OH^- y no queda prácticamente O^{2-} en la disolución:

$$O^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ OH^-(ac) \qquad [16.22]$$

Entonces, una disolución que se forma disolviendo 0.010 moles de $Na_2O(s)$ en suficiente agua para formar 1.0 L de disolución tendrá $[OH^-] = 0.020\ M$ y un pH de 12.30.



PIÉNSELO UN POCO

El ion CH_3^- es la base conjugada del CH_4, que no muestra evidencias de ser un ácido en el agua. ¿Qué sucede cuando se agrega CH_3^- al agua?

16.6 ÁCIDOS DÉBILES

La mayoría de las sustancias ácidas son ácidos débiles y, por lo tanto, solo se ionizan parcialmente en disoluciones acuosas (▶ **FIGURA 16.9**). Podemos utilizar la constante de equilibrio para la reacción de ionización con la finalidad de expresar el grado de ionización de un ácido débil. Si representamos un ácido débil general como HA, podemos escribir la ecuación de su reacción de ionización en cualquiera de las siguientes formas, dependiendo de si la representación del protón hidratado es $H_3O^+(ac)$ o $H^+(ac)$:

$$HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac) \qquad [16.23]$$

o

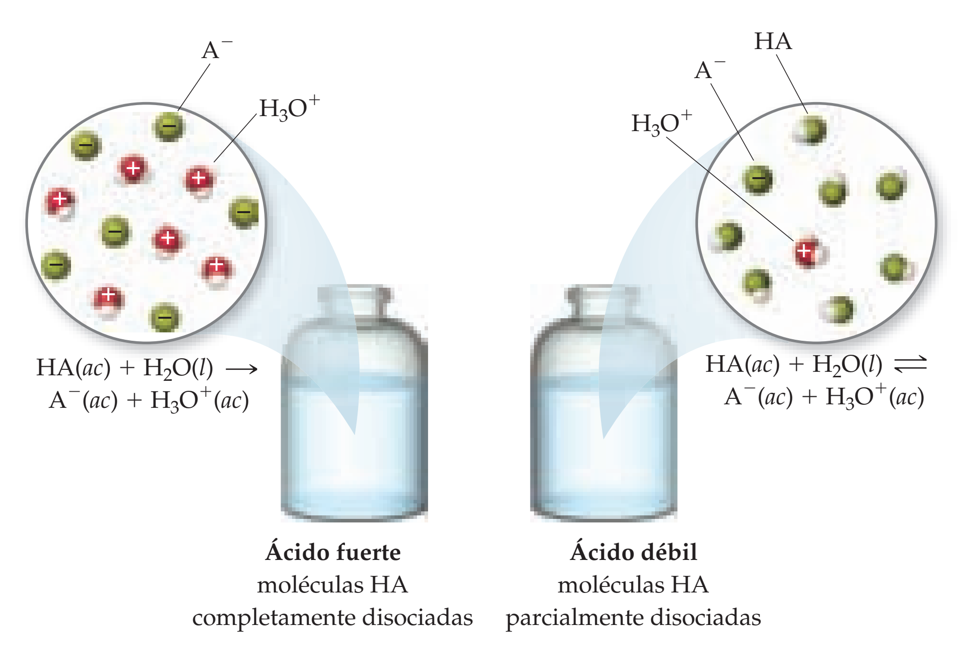
$$HA(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + A^-(ac) \qquad [16.24]$$

Como H_2O es el disolvente, se omite de la expresión de la constante de equilibrio. (Sección 15.4) Entonces, podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio como

$$K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad o \quad K_c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Como hicimos con la constante del producto iónico para la autoionización del agua, cambiamos el subíndice de esta constante de equilibrio para indicar el tipo de ecuación a la que corresponde.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad o \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad [16.25]$$



▲ **FIGURA 16.9** **Especies presentes en una disolución de un ácido fuerte y un ácido débil.**

El subíndice *a* en K_a indica que es una constante de equilibrio para la ionización de un ácido, por lo que K_a se conoce como la **constante de disociación ácida**.

La ▼ **TABLA 16.2** muestra las fórmulas estructurales, bases conjugadas y valores de K_a para varios ácidos débiles. El apéndice D incluye una lista más completa. Muchos ácidos débiles son compuestos orgánicos formados en total por carbono, hidrógeno y oxígeno. Por lo general, estos compuestos contienen algunos átomos de hidrógeno enlazados a átomos de carbono y otros enlazados a átomos de oxígeno. En casi todos los casos, los átomos de hidrógeno enlazados a átomos de carbono no se ionizan en agua; en cambio, el comportamiento ácido de estos compuestos se debe a los átomos de hidrógeno unidos a átomos de oxígeno.

TABLA 16.2 • Algunos ácidos débiles en agua a 25 °C

Ácido	Fórmula estructural*	Base conjugada	K_a
Cloroso ($HClO_2$)	H—O—Cl—O	ClO_2^-	1.0×10^{-2}
Fluorhídrico (HF)	H—F	F^-	6.8×10^{-4}
Nitroso (HNO_2)	H—O—N=O	NO_2^-	4.5×10^{-4}
Benzoico (C_6H_5COOH)	H—O—C(=O)—C₆H₅ (anillo bencénico)	$C_6H_5COO^-$	6.3×10^{-5}
Acético (CH_3COOH)	H—O—C(=O)—CH₃ (C unido a tres H)	CH_3COO^-	1.8×10^{-5}
Hipocloroso (HOCl)	H—O—Cl	OCl^-	3.0×10^{-5}
Cianhídrico (HCN)	H—C≡N	CN^-	4.9×10^{-10}
Fenol (HOC_6H_5)	H—O—(anillo bencénico)	$C_6H_5O^-$	1.3×10^{-10}

*El protón que se ioniza aparece en azul.

La magnitud de K_a indica la tendencia del ácido a ionizarse en agua: *cuanto más grande es el valor de K_a, más fuerte es el ácido*. Por ejemplo, el ácido cloroso ($HClO_2$) es el ácido más fuerte presentado en la tabla 16.2, en tanto que el fenol (HOC_6H_5) es el más débil. Para la mayoría de los ácidos débiles, los valores de K_a van de 10^{-2} a 10^{-10}.


PIÉNSELO UN POCO

Con base en las entradas de la tabla 16.2, ¿qué elemento está más comúnmente unido al hidrógeno ácido?

Cálculo de K_a a partir del pH

Para calcular el valor de K_a de un ácido débil o el pH de sus disoluciones, utilizaremos muchas de las habilidades que desarrollamos en la sección 15.5 para resolver los problemas de equilibrio. En muchos casos, la pequeña magnitud de K_a nos permite usar aproximaciones para simplificar el problema. Al hacer estos cálculos, es importante destacar que las reacciones de transferencia de protones generalmente son muy rápidas. Como resultado, el pH de un ácido débil medido o calculado siempre representa una condición de equilibrio.

EJERCICIO RESUELTO 16.10 Cálculo de K_a a partir de un pH medido

Un estudiante preparó una disolución de ácido fórmico (HCOOH) 0.10 *M* y encontró que su pH a 25 °C es de 2.38. Calcule K_a para el ácido fórmico a esta temperatura.

SOLUCIÓN

Análisis Contamos con la concentración molar de una disolución acuosa de un ácido débil y el pH de la disolución, y se nos pide que determinemos el valor de K_a para el ácido.

Estrategia Aunque estamos tratando en específico con la ionización de un ácido débil, este problema es muy similar a los problemas de equilibrio que encontramos en el capítulo 15. Podemos resolverlo utilizando el método que describimos por primera vez en el ejercicio resuelto 15.9, comenzando con la reacción química y una tabulación de las concentraciones iniciales y de equilibrio.

Solución El primer paso para resolver cualquier problema de equilibrio es escribir la ecuación de la reacción de equilibrio. La ionización del ácido fórmico se escribe de la siguiente forma:

$$HCOOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCOO^-(ac)$$

La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

A partir del pH medido, calculamos $[H^+]$:

$$pH = -\log[H^+] = 2.38$$
$$\log[H^+] = -2.38$$
$$[H^+] = 10^{-2.38} = 4.2 \times 10^{-3}\ M$$

Para determinar las concentraciones de las especies incluidas en el equilibrio, imaginamos que la disolución es, en un inicio, 0.10 *M* en moléculas de HCOOH. Después consideramos la ionización del ácido en H^+ y $HCOO^-$. Por cada molécula de HCOOH que se ioniza, se produce un ion H^+ y un ion $HCOO^-$ en disolución. Como la medición de pH indica que $[H^+] = 4.2 \times 10^{-3}\ M$ en equilibrio, podemos elaborar la siguiente tabla:

	$HCOOH(ac)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$ +	$HCOO^-(ac)$
Inicial	0.10 *M*	0	0
Cambio	$-4.2 \times 10^{-3}\ M$	$+4.2 \times 10^{-3}\ M$	$+4.2 \times 10^{-3}\ M$
Equilibrio	$(0.10 - 4.2 \times 10^{-3})\ M$	$4.2 \times 10^{-3}\ M$	$4.2 \times 10^{-3}\ M$

Observe que despreciamos la concentración muy pequeña de $H^+(ac)$ que proviene de la autoionización del H_2O. También note que la cantidad de HCOOH que se ioniza es muy pequeña comparada con la concentración inicial del ácido. Con el número de cifras significativas que utilizamos, la resta da 0.10 *M*:

$$(0.10 - 4.2 \times 10^{-3})\ M \simeq 0.10\ M$$

Ahora podemos sustituir las concentraciones de equilibrio en la expresión de K_a:

$$K_a = \frac{(4.2 \times 10^{-3})(4.2 \times 10^{-3})}{0.10} = 1.8 \times 10^{-4}$$

Comprobación La magnitud de nuestra respuesta es razonable porque la K_a de un ácido débil en general se encuentra entre 10^{-2} y 10^{-10}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La niacina, una de las vitaminas B, tiene la siguiente estructura molecular:

O
‖
C—O—H
N

Una disolución de niacina 0.020 *M* tiene un pH de 3.26. ¿Cuál es la constante de disociación ácida para la niacina?

Respuesta: 1.5×10^{-5}

Porcentaje de ionización

Hemos visto que la magnitud de K_a indica la fuerza de un ácido débil. Otra medida de la fuerza de un ácido es el **porcentaje de ionización**, el cual se define como

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{\text{concentración ionizada}}{\text{concentración original}} \times 100\% \qquad [16.26]$$

Cuanto más fuerte es el ácido, mayor es su porcentaje de ionización.

Para cualquier ácido, la concentración de ácido que experimenta una ionización es igual a la concentración de $H^+(ac)$ que forma, suponiendo que la autoionización del H_2O es insignificante. Así, el porcentaje de ionización de un ácido HA también está dado por

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{[H^+]_{\text{equilibrio}}}{[HA]_{\text{inicial}}} \times 100\% \qquad [16.27]$$

Por ejemplo, una disolución de HNO_2 0.035 *M* contiene 3.7×10^{-3} *M* de $H^+(ac)$ y su porcentaje de ionización es

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{[H^+]_{\text{equilibrio}}}{[HNO_2]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{3.7 \times 10^{-3}\,M}{0.035\,M} \times 100\% = 11\%$$

EJERCICIO RESUELTO 16.11 Cálculo del porcentaje de ionización

Como se calculó en el ejercicio resuelto 16.10, una disolución de ácido fórmico 0.10 *M* de (HCOOH) contiene 4.2×10^{-3} *M* de $H^+(ac)$. Calcule el porcentaje de ionización del ácido.

SOLUCIÓN

Análisis Tenemos la concentración molar de una disolución acuosa de un ácido débil y la concentración de equilibrio de $H^+(ac)$, y se nos pide determinar el porcentaje de ionización del ácido.

Estrategia El porcentaje de ionización está dado por la ecuación 16.27.

Solución

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{[H^+]_{\text{equilibrio}}}{[HCOOH]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{4.2 \times 10^{-3}\,M}{0.10\,M} \times 100\% = 4.2\%$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución de niacina 0.020 *M* tiene un pH de 3.26. Calcule el porcentaje de ionización de la niacina.

Respuesta: 2.7%

Uso de K_a para calcular el pH

Si conocemos el valor de K_a y la concentración inicial del ácido débil, podemos calcular la concentración de $H^+(ac)$ en una disolución del ácido. Calculemos el pH de una disolución de ácido acético (CH_3COOH) 0.30 *M*, el ácido débil responsable del olor y la acidez característicos del vinagre.

1. Nuestro primer paso es escribir el equilibrio de la ionización:

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CH_3COO^-(ac) \qquad [16.28]$$

Observe que el hidrógeno que se ioniza es el que está unido a un átomo de oxígeno.

2. El segundo paso es escribir la expresión de la constante de equilibrio y el valor de la constante de equilibrio. A partir de la tabla 16.2 tenemos que $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$. Entonces, podemos escribir lo siguiente:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5} \qquad [16.29]$$

3. Como tercer paso, debemos expresar las concentraciones que están implicadas en la reacción de equilibrio. Podemos hacerlo mediante algunos pequeños cálculos, como hicimos en el ejercicio resuelto 16.10. Como queremos encontrar el valor de equilibrio para $[H^+]$, llamemos *x* a esta cantidad. La concentración del ácido acético antes de que se ionice es 0.30 *M*. La ecuación química nos indica que, por cada molécula de CH_3COOH que se ioniza, se forma una de $H^+(ac)$ y otra de $CH_3COO^-(ac)$. Como consecuencia, si en el equilibrio se forman *x* moles por litro de $H^+(ac)$, también deben formarse *x* moles por litro de $CH_3COO^-(ac)$ y deben ionizarse *x* moles por litro de CH_3COOH.

	$CH_3COOH(ac)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$ +	$CH_3COO^-(ac)$
Inicial	0.30 *M*	0	0
Cambio	$-x$ *M*	$+x$ *M*	$+x$ *M*
Equilibrio	$(0.30 - x)$ *M*	x *M*	x *M*

4. Como cuarto paso del problema, debemos sustituir las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio y despejar para *x*:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(x)}{0.30 - x} = 1.8 \times 10^{-5} \qquad [16.30]$$

Esta expresión da lugar a una ecuación cuadrática en *x*, la cual podemos solucionar utilizando una calculadora que resuelva ecuaciones o por medio de la fórmula cuadrática. Sin embargo, también podemos simplificar el problema si notamos que el valor de K_a es muy pequeño. Como resultado, anticipamos que el equilibrio se desplazará mucho hacia la izquierda y que *x* será muy pequeña comparada con la concentración inicial del ácido acético. Entonces, *supondremos* que *x* es insignificante comparada con 0.30, por lo que $0.30 - x$ es, en esencia, igual a 0.30. Podemos (y ¡deberíamos!) comprobar la validez de esta suposición cuando finalicemos el problema. Usando esta suposición, la ecuación 16.30 será

$$K_a = \frac{x^2}{0.30} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Al despejar *x* obtenemos

$$x^2 = (0.30)(1.8 \times 10^{-5}) = 5.4 \times 10^{-6}$$
$$x = \sqrt{5.4 \times 10^{-6}} = 2.3 \times 10^{-3}$$
$$[H^+] = x = 2.3 \times 10^{-3}\ M$$
$$pH = -\log(2.3 \times 10^{-3}) = 2.64$$

Ahora debemos regresar y comprobar la validez de lo que supusimos para simplificar, es decir, que $0.30 - x \simeq 0.30$. El valor de *x* que determinamos es tan pequeño que, para este número de cifras significativas, la suposición es por completo válida. Por lo tanto, estamos satisfechos con que la suposición fue razonable. Como *x* representa los moles por litro de

ácido acético que se ionizan, vemos que, en este caso en particular, menos de 1% de moléculas de ácido acético se ionizan:

$$\text{Porcentaje de ionización de } CH_3COOH = \frac{0.0023\ M}{0.30\ M} \times 100\% = 0.77\%$$

Como regla general, si la cantidad x es mayor que aproximadamente 5% del valor inicial, es mejor utilizar la fórmula cuadrática. Siempre debe comprobar la validez de cualquier suposición que simplifique el problema después de que termine de resolverlo.



PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué en general suponemos que la concentración de equilibrio de un ácido débil es igual a su concentración inicial?

Por último, podemos comparar el valor del pH de este ácido débil con una disolución de un ácido fuerte de la misma concentración. El pH de la disolución de ácido acético 0.30 *M* es de 2.64, pero el pH de una disolución 0.30 *M* de un ácido fuerte como el HCl es $-\log(0.30) = 0.52$. Como se esperaba, el pH de una disolución de un ácido débil es mayor que el de una disolución de un ácido fuerte de la misma molaridad. (Recuerde, a mayor valor de pH, *menos* ácida es la solución).

EJERCICIO RESUELTO 16.12 Uso de K_a para calcular el pH

Calcule el pH de una disolución de HCN 0.20 *M* (consulte la tabla 16.2 o el apéndice D para encontrar el valor de K_a).

SOLUCIÓN

Análisis Se nos da la molaridad de un ácido débil y se nos pregunta el pH. De acuerdo con la tabla 16.2, K_a para el HCN es 4.9×10^{-10}.

Estrategia Procedemos como en el ejemplo que acabamos de ver en el texto, escribimos la ecuación química y elaboramos una tabla con las concentraciones iniciales y de equilibrio, en la cual la concentración de equilibrio de H^+ es nuestra incógnita.

Solución Al escribir tanto la ecuación química para la reacción de ionización que forma $H^+(ac)$ como la expresión de la constante de equilibrio (K_a) para la reacción, tenemos:

$$HCN(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CN^-(ac)$$

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 4.9 \times 10^{-10}$$

A continuación, tabulamos la concentración de las especies implicadas en la reacción de equilibrio, considerando que $x = [H^+]$ en el equilibrio:

	$HCN(ac)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$ +	$CN^-(ac)$
Inicial	0.20 *M*	0	0
Cambio	$-x\ M$	$+x\ M$	$+x\ M$
Equilibrio	$(0.20 - x)\ M$	$x\ M$	$x\ M$

Sustituyendo las concentraciones de equilibrio de la tabla en la expresión de la constante de equilibrio, obtenemos

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0.20 - x} = 4.9 \times 10^{-10}$$

A continuación hacemos la aproximación simplificada de que x, la cantidad de ácido que se disocia, es pequeña comparada con la concentración inicial de ácido, $0.20 - x \simeq 0.20$. Así,

$$\frac{x^2}{0.20} = 4.9 \times 10^{-10}$$

Al despejar x, obtenemos

$$x^2 = (0.20)(4.9 \times 10^{-10}) = 0.98 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{0.98 \times 10^{-10}} = 9.9 \times 10^{-6}\ M = [H^+]$$

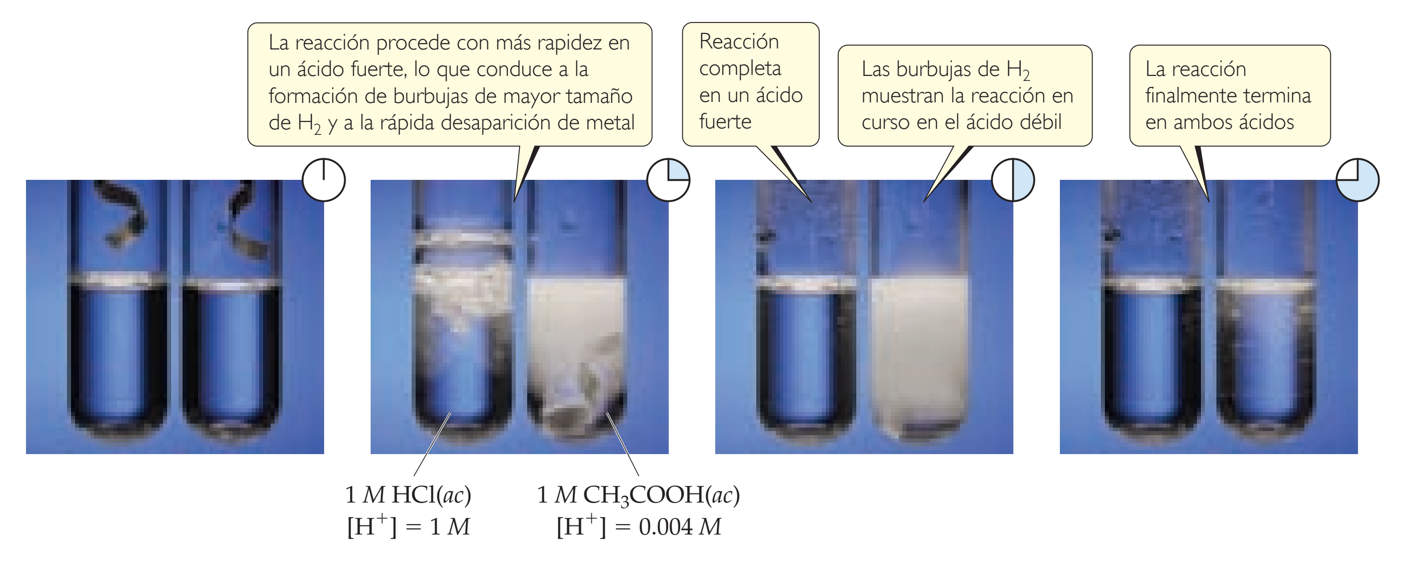
Una concentración de 9.9×10^{-6} *M* es mucho menor que 5% de 0.20, la concentración inicial de HCN. Por lo tanto, nuestra aproximación simplificada es adecuada. Ahora calculamos el pH de la disolución:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(9.9 \times 10^{-6}) = 5.00$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La K_a de la niacina (ejercicio resuelto 16.10) es 1.5×10^{-5}. ¿Cuál es el pH de una disolución de niacina 0.010 *M*?

Respuesta: 3.41



▲ **FIGURA 16.10** **Velocidades de la misma reacción cuando se realiza con un ácido débil y con un ácido fuerte.** Las burbujas de gas son H_2, que se producen junto con los cationes metálicos, cuando un metal se oxida por un ácido (sección 4.4).

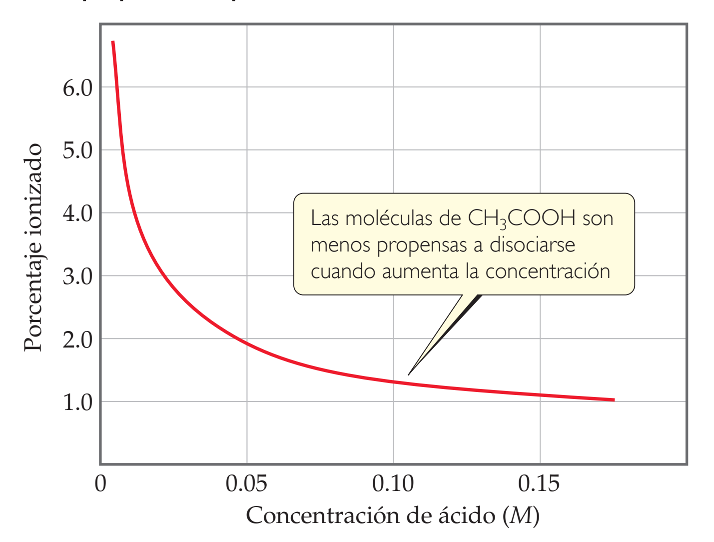
Las propiedades de la disolución ácida que se relacionan directamente con la concentración de $H^+(ac)$, como la conductividad eléctrica y la rapidez de reacción con un metal activo, son mucho menos evidentes para una disolución de un ácido débil que para una disolución de un ácido fuerte con la misma concentración. La ▲ **FIGURA 16.10** presenta un experimento que demuestra esta diferencia con 1 M de CH_3COOH y 1 M de HCl. La disolución de CH_3COOH 1 M contiene solo 0.004 M de $H^+(ac)$, mientras que 1 M de HCl contiene 1 M de $H^+(ac)$. Como resultado, la rapidez de reacción con el metal es mucho mayor en el caso de la disolución de HCl.

Conforme aumenta la concentración de un ácido débil, aumenta la concentración de equilibrio de $H^+(ac)$, como se esperaba. Sin embargo, como se muestra en la ▼ **FIGURA 16.11**, *el porcentaje de ionización disminuye conforme aumenta la concentración*. Así, la concentración de $H^+(ac)$ no es directamente proporcional a la concentración del ácido débil. Por ejemplo, al duplicar la concentración de un ácido débil, no se duplica la concentración de $H^+(ac)$.



IMAGINE

¿La tendencia observada en esta gráfica es congruente con el principio de Le Châtelier? Explique su respuesta.



▲ **FIGURA 16.11** **Efecto de la concentración sobre el porcentaje de ionización en una disolución de ácido acético.**

EJERCICIO RESUELTO 16.13 Uso de K_a para calcular el porcentaje de ionización

Calcule el porcentaje de las moléculas de HF ionizadas en ***a***) una disolución de HF 0.10 *M*, ***b***) una disolución de HF 0.010 *M*.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide calcular el porcentaje de ionización de dos disoluciones de HF con distintas concentraciones. En el apéndice D encontramos que $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$.

Estrategia Abordaremos este problema como lo hicimos antes con los problemas de equilibrio. Escribimos la ecuación química para el equilibrio y tabulamos las concentraciones conocidas y desconocidas de todas las especies. Después, sustituimos las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio y despejamos la concentración desconocida, es decir, la de H^+.

Solución

a) La reacción de equilibrio y las concentraciones de equilibrio son las siguientes:

	$HF(ac)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$ +	$F^-(ac)$
Inicial	0.10 *M*	0	0
Cambio	$-x$ *M*	$+x$ *M*	$+x$ *M*
Equilibrio	$(0.10 - x)$ *M*	x *M*	x *M*

La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(x)(x)}{0.10 - x} = 6.8 \times 10^{-4}$$

Cuando intentamos resolver esta ecuación utilizando la aproximación $0.10 - x \simeq 0.10$ (es decir, despreciando la concentración de ácido que se ioniza), obtenemos

$$x = 8.2 \times 10^{-3}\ M$$

Como este valor es mayor que 5% de 0.10 *M*, debemos manejar el problema sin la aproximación. Al reordenar nuestra ecuación y escribiéndola en la forma cuadrática estándar, tenemos

$$x^2 = (0.10 - x)(6.8 \times 10^{-4})$$
$$= 6.8 \times 10^{-5} - (6.8 \times 10^{-4})x$$
$$x^2 + (6.8 \times 10^{-4})x - 6.8 \times 10^{-5} = 0$$

Si se sustituyen estos valores en la fórmula de la ecuación cuadrática estándar se obtiene

$$x = \frac{-6.8 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(6.8 \times 10^{-4})^2 - 4(-6.8 \times 10^{-5})}}{2}$$
$$= \frac{-6.8 \times 10^{-4} \pm 1.6 \times 10^{-2}}{2}$$

De las dos soluciones, solo la que da un valor positivo para *x* es químicamente razonable. Entonces,

$$x = [H^+] = [F^-] = 7.9 \times 10^{-3}\ M$$

A partir de nuestro resultado, podemos calcular el porcentaje de las moléculas ionizadas:

$$\text{Porcentaje de ionización de HF} = \frac{\text{concentración ionizada}}{\text{concentración original}} \times 100\%$$
$$= \frac{7.9 \times 10^{-3}\ M}{0.10\ M} \times 100\% = 7.9\%$$

b) Si procedemos de forma similar para la disolución 0.010 *M*, obtenemos

$$\frac{x^2}{0.010 - x} = 6.8 \times 10^{-4}$$

Si resolvemos la expresión cuadrática resultante, obtenemos

$$x = [H^+] = [F^-] = 2.3 \times 10^{-3}\ M$$

El porcentaje de moléculas ionizadas es

$$\frac{0.0023\ M}{0.010\ M} \times 100\% = 23\%$$

Comentario Observe que si no utilizamos la fórmula cuadrática, calculamos 8.2% de ionización para *a*) y 26% de ionización para *b*). También observe que al diluir la disolución en un factor de 10, el porcentaje de las moléculas ionizadas aumenta en un factor de 3. Este resultado concuerda con lo que vimos en la figura 16.11. También es lo que esperaríamos del principio de Le Châtelier. (Sección 15.7) Existen más "partículas" o componentes de reacción del lado derecho de la ecuación que del lado izquierdo. La dilución ocasiona que la reacción se desplace en el sentido del mayor número de partículas (hacia el lado del producto), ya que esto contrarresta el efecto de disminuir la concentración de partículas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

En el ejercicio de práctica 16.11 encontramos que el porcentaje de ionización de la niacina ($K_a = 1.5 \times 10^{-5}$) en una disolución 0.020 *M* es 2.7%. Calcule el porcentaje de las moléculas de niacina ionizadas en una disolución que es ***a***) 0.010 *M*, ***b***) 1.0×10^{-3} *M*.

Respuestas: *a*) 3.9%, *b*) 12%

Ácidos polipróticos



IMAGINE

El ácido cítrico tiene cuatro hidrógenos unidos al oxígeno. ¿Cómo difiere el hidrógeno que no es un protón ácido de los otros tres?

```
        O
        ‖
  H2C—C—O—H
   |    O
   |    ‖
HO—C—C—O—H
   |
  H2C—C—O—H
        ‖
        O
```

Ácido cítrico

▲ **FIGURA 16.12 Estructura del ácido poliprótico, ácido cítrico.**

Muchos ácidos tienen más de un átomo de H ionizable. Estos ácidos se conocen como **ácidos polipróticos**. Por ejemplo, con el ácido sulfuroso (H_2SO_3) se tienen ionizaciones en etapas sucesivas:

$$H_2SO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HSO_3^-(ac) \qquad K_{a1} = 1.7 \times 10^{-2} \qquad [16.31]$$

$$HSO_3^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + SO_3^{2-}(ac) \qquad K_{a2} = 6.4 \times 10^{-8} \qquad [16.32]$$

Observe que las constantes de disociación ácida están indicadas como K_{a1} y K_{a2}. Los números de las constantes se refieren al protón en particular del ácido que se está ionizando. De este modo, K_{a2} siempre se refiere al equilibrio que implica la eliminación del segundo protón de un ácido poliprótico.

Observe que K_{a2} para el ácido sulfuroso es mucho menor que K_{a1}. Debido a las atracciones electrostáticas, esperaríamos que un protón con carga positiva se pierda más rápido de la molécula neutra de H_2SO_3 que del ion con carga negativa HSO_3^-. Esta observación es general: *siempre resulta más fácil eliminar el primer protón de un ácido poliprótico que separar el segundo*. De forma similar, para un ácido con tres protones ionizables, es más fácil eliminar el segundo protón que el tercero. Entonces, los valores de K_a se vuelven cada vez más pequeños conforme se eliminan sucesivamente los protones.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué significa el símbolo K_{a3} en el caso del H_3PO_4?

La ▼ **TABLA 16.3** presenta las constantes de disociación ácida para unos cuantos ácidos polipróticos comunes, y el apéndice D incluye una lista más completa. La estructura del ácido cítrico muestra la presencia de múltiples protones ionizables ◀ **FIGURA 16.12**.

Observe en la tabla 16.3 que, en la mayoría de los casos, los valores de K_a para pérdidas sucesivas de protones en estos ácidos difieren en un factor de al menos 10^3. También observe que el valor de K_{a1} para el ácido sulfúrico simplemente aparece como "grande". El ácido sulfúrico es un ácido fuerte con respecto a la eliminación del primer protón. Entonces, la reacción de la primera etapa de ionización se desplaza completamente hacia la derecha:

$$H_2SO_4(ac) \longrightarrow H^+(ac) + HSO_4^-(ac) \quad \text{(ionización completa)}$$

Por otro lado, HSO_4^- es un ácido débil para el cual $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$.

Como K_{a1} es mucho más grande que las constantes de disociación subsiguiente para estos ácidos polipróticos, en este caso, el $H^+(ac)$ de la disolución proviene de la primera reacción de ionización. Siempre que los valores de K_a sucesivos difieran en un factor de 10^3 o más, es posible obtener una estimación satisfactoria del pH de disoluciones de ácidos polipróticos tratándolos como si fueran ácidos monopróticos y considerando solo K_{a1}.

TABLA 16.3 • Constantes de disociación ácida de algunos ácidos polipróticos comunes

Nombre	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ascórbico	$H_2C_6H_6O_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Carbónico	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Oxálico	$H_2C_2O_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Fosfórico	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Sulfuroso	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Sulfúrico	H_2SO_4	Grande	1.2×10^{-2}	
Tartárico	$H_2C_4H_4O_6$	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	

EJERCICIO RESUELTO 16.14 Cálculo del pH de una disolución de un ácido poliprótico

La solubilidad del CO_2 en agua pura a 25 °C y a 0.1 atm de presión es 0.0037 *M*. La práctica común es suponer que todo el CO_2 disuelto se encuentra en forma de ácido carbónico (H_2CO_3), que se produce por la reacción

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

¿Cuál es el pH de una disolución de H_2CO_3 0.0037 *M*?

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide determinar el pH de una disolución de un ácido poliprótico 0.0037 *M*.

Estrategia El H_2CO_3 es un ácido diprótico; las dos constantes de disociación ácida, K_{a1} y K_{a2} (tabla 16.3), difieren en un factor mayor que 10^3. Como consecuencia, podemos determinar el pH considerando solo K_{a1} y, por consiguiente, tratando al ácido como si fuera monoprótico.

Solución Si procedemos como en los ejercicios resueltos 16.12 y 16.13, podemos escribir la reacción de equilibrio y las concentraciones de equilibrio de la siguiente forma:

	$H_2CO_3(ac)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$ +	$HCO_3^-(ac)$
Inicial	0.0037 *M*	0	0
Cambio	$-x$ *M*	$+x$ *M*	$+x$ *M*
Equilibrio	$(0.0037 - x)$ *M*	x *M*	x *M*

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{(x)(x)}{0.0037 - x} = 4.3 \times 10^{-7}$$

Si resolvemos esta ecuación con una calculadora que resuelve ecuaciones obtenemos

$$x = 4.0 \times 10^{-5} M$$

De forma alternativa, como K_{a1} es pequeña, podemos hacer una aproximación simplificada, es decir, suponer que x es pequeña. Entonces,

$$0.0037 - x \simeq 0.0037$$

De este modo,

$$\frac{(x)(x)}{0.0037} = 4.3 \times 10^{-7}$$

Si despejamos x, obtenemos

$$x^2 = (0.0037)(4.3 \times 10^{-7}) = 1.6 \times 10^{-9}$$

$$x = [H^+] = [HCO_3^-] = \sqrt{1.6 \times 10^{-9}} = 4.0 \times 10^{-5} M$$

Debido a que tenemos el mismo valor (a dos cifras significativas), nuestra suposición de simplificación se justificaba. Por lo tanto, el pH es

$$pH = -\log[H^+] = -\log(4.0 \times 10^{-5}) = 4.40$$

Comentario Si se nos hubiera pedido encontrar $[CO_3^{2-}]$, tendríamos que utilizar K_{a2}. Ilustremos este cálculo. A partir de los valores de $[HCO_3^-]$ y $[H^+]$ que calculamos antes y estableciendo $[CO_3^{2-}] = y$, tenemos

	$HCO_3^-(ac)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$ +	$CO_3^{2-}(ac)$
Inicial	4.0×10^{-5} *M*	4.0×10^{-5} *M*	0
Cambio	$-y$ *M*	$+y$ *M*	$+y$ *M*
Equilibrio	$(4.0 \times 10^{-5} - y)$ *M*	$(4.0 \times 10^{-5} + y)$ *M*	y *M*

Suponiendo que y es pequeña comparada con 4.0×10^{-5}, tenemos

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{(4.0 \times 10^{-5})(y)}{4.0 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-11}$$

$$y = 5.6 \times 10^{-11} M = [CO_3^{2-}]$$

Este valor en realidad es muy pequeño comparado con 4.0×10^{-5}, lo que demuestra que nuestra suposición se justifica. También muestra que la ionización del HCO_3^- es insignificante comparada con la del H_2CO_3, en cuanto a lo que concierne a la producción de H^+. Sin embargo, es la *única* fuente de CO_3^{2-}, que tiene una concentración muy baja en la disolución. Entonces, nuestros cálculos nos indican que en una disolución de dióxido de carbono en agua, la mayor parte del CO_2 está en forma de CO_2 o , una pequeña fracción se ioniza para formar H^+ y HCO_3^-, y que una fracción incluso más pequeña se ioniza para dar CO_3^{2-}. Además, observe que $[CO_3^{2-}]$ es numéricamente igual a K_{a2}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) Calcule el pH de una disolución de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) 0.020 *M*. (Véase la tabla 16.3 para obtener K_{a1} y K_{a2}). ***b***) Calcule la concentración del ion oxalato, $[C_2O_4^{2-}]$, en esta disolución.

Respuestas: ***a***) pH = 1.80, ***b***) $[C_2O_4^{2-}] = 6.4 \times 10^{-5}$ *M*

16.7 BASES DÉBILES

Muchas sustancias se comportan como bases débiles en agua. Las bases débiles reaccionan con agua, extrayendo protones del H_2O y, por consiguiente, formando el ácido conjugado de la base y los iones OH^-.

$$B(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(ac) + OH^-(ac) \quad [16.33]$$

La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción se escribe como

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad [16.34]$$

El agua es el disolvente, por lo que la omitimos en la expresión de la constante de equilibrio. La base más débil que encontramos más comúnmente es el amoniaco.

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \quad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad [16.35]$$

Al igual que sucede con K_w y K_a, el subíndice b en K_b indica que esta constante de equilibrio se refiere a un tipo particular de reacción, es decir, la de ionización de una base débil en agua. La constante K_b, la **constante de disociación básica**, *siempre se refiere al equilibrio en el que una base reacciona con H_2O para formar el ácido conjugado correspondiente y OH^-.*

La ▼ **TABLA 16.4** presenta las estructuras de Lewis, los ácidos conjugados y los valores de K_b para varias bases débiles en agua. El apéndice D incluye una lista más completa. Estas bases contienen uno o más pares de electrones solitarios debido a que se necesita un par solitario para formar el enlace con el H^+. Observe que en las moléculas neutras de la tabla 16.4 los pares solitarios se encuentran en los átomos de nitrógeno. Las otras bases listadas son aniones derivados de ácidos débiles.

TABLA 16.4 • Algunas bases débiles en agua a 25 °C

Base	Fórmula estructural*	Ácido conjugado	K_b
Amoniaco (NH_3)	H—N̈—H, con H en N	NH_4^+	1.8×10^{-5}
Piridina (C_5H_5N)	anillo aromático con N:	$C_5H_5NH^+$	1.7×10^{-9}
Hidroxilamina ($HONH_2$)	H—N̈—ÖH, con H en N	$HONH_3^+$	1.1×10^{-8}
Metilamina (CH_3NH_2)	H—N̈—CH_3, con H en N	$CH_3NH_3^+$	4.4×10^{-4}
Ion hidrosulfuro (HS^-)	[H—S̈:]$^-$	H_2S	1.8×10^{-7}
Ion carbonato (CO_3^{2-})	[:Ö: sobre C, :Ö— C =Ö]$^{2-}$	HCO_3^-	1.8×10^{-4}
Ion hipoclorito (ClO^-)	[:C̈l—Ö:]$^-$	HClO	3.3×10^{-7}

*El átomo que acepta el protón se muestra en azul.

EJERCICIO RESUELTO 16.15 **Uso de K_b para calcular OH^-**

Calcule la concentración de OH^- en una disolución de NH_3 0.15 *M*.

SOLUCIÓN

Análisis Contamos con la concentración de una base débil y se nos pide determinar la concentración de OH^-.

Estrategia Utilizaremos esencialmente el mismo procedimiento que usamos para resolver los problemas que implicaban la ionización de ácidos débiles; es decir, escribimos la ecuación química y tabulamos las concentraciones iniciales y de equilibrio.

Solución La reacción de ionización y la expresión de la constante de equilibrio son

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Las concentraciones de equilibrio son (Ignoramos la concentración de H_2O, ya que no está implicada en la expresión de la constante de equilibrio).

	$NH_3(ac)$ +	$H_2O(l)$ $\rightleftharpoons$	$NH_4^+(ac)$ +	OH^-
Inicial	0.15 *M*	—	0	0
Cambio	$-x$ *M*	—	$+x$ *M*	$+x$ *M*
Equilibrio	$(0.15 - x)$ *M*	—	x *M*	x *M*

Al sustituir estas cantidades en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(x)(x)}{0.15 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Como K_b es pequeña, la cantidad de NH_3 que reacciona con agua es mucho menor que la concentración de NH_3, por lo que podemos despreciar x con respecto a 0.15 *M*. Entonces, tenemos

$$\frac{x^2}{0.15} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = (0.15)(1.8 \times 10^{-5}) = 2.7 \times 10^{-6}$$

$$x = [NH_4^+] = [OH^-] = \sqrt{2.7 \times 10^{-6}} = 1.6 \times 10^{-3}\ M$$

Comprobación El valor obtenido para x es de aproximadamente 1% de la concentración del NH_3, 0.15 *M*. Por lo tanto, ignorar x con respecto a 0.15 se justifica.

Comentario Tal vez se le pida encontrar el pH de una disolución de una base débil. Una vez que ha encontrado $[OH^-]$, se procede como en el ejercicio resuelto 16.9, donde calculamos el pH de una base fuerte. En este ejercicio resuelto, vimos que la disolución de NH_3 0.15 *M* contiene una $[OH^-] = 1.6 \times 10^{-3}$ *M*. Entonces, pOH $= -\log(1.6 \times 10^{-3}) = 2.80$ y pH $= 14.00 - 2.80 = 11.20$. El pH de la disolución está arriba de 7, debido a que estamos tratando con la disolución de una base.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes compuestos debe producir el pH más elevado como una disolución 0.05 *M*: piridina, metilamina o ácido nitroso?

Respuesta: La metilamina (debido a que tiene el valor de K_b más grande de las dos bases aminas de la lista).

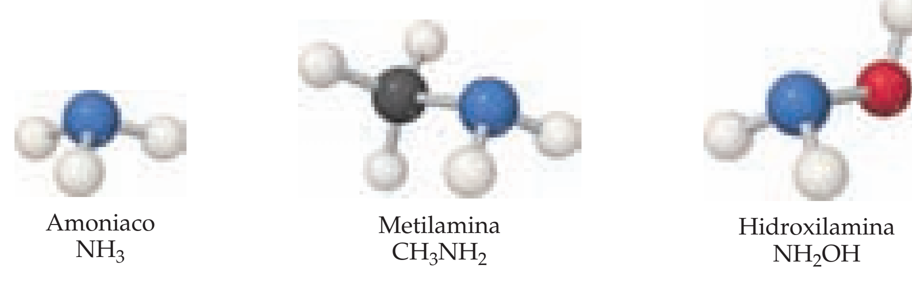
Tipos de bases débiles

Las bases débiles están en dos categorías generales. La primera contiene sustancias neutras que tienen un átomo con un par solitario o libre de electrones, el cual puede funcionar como un receptor de protones. La mayoría de estas bases, incluyendo todas las bases sin carga de la tabla 16.4, contienen un átomo de nitrógeno. Estas sustancias incluyen al amoniaco y una clase de compuestos relacionados conocidos como **aminas** (▶ **FIGURA 16.13**). En el caso de las aminas orgánicas, al menos uno de los enlaces N—H del NH_3 se reemplaza con un enlace N—C. Al igual que el NH_3, las aminas pueden extraer un protón de una molécula de agua y formar un enlace N—H, como se muestra aquí para el caso de la metilamina:

$$H-\ddot{N}(H)-CH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons \left[H-N(H)(H)-CH_3\right]^+(ac) + OH^-(ac) \qquad [16.36]$$

IMAGINE

Cuando la hidroxilamina actúa como base, ¿qué átomo acepta el protón?



Amoniaco NH_3 | Metilamina CH_3NH_2 | Hidroxilamina NH_2OH

▲ **FIGURA 16.13 Estructuras de amoniaco y dos aminas simples.**

La segunda categoría general de las bases débiles consiste en los aniones de ácidos débiles. Por ejemplo, en una disolución acuosa de hipoclorito de sodio (NaClO), el NaClO se disocia para dar iones Na^+ y ClO^-. El ion Na^+ siempre es un ion espectador en las reacciones ácido-base. (Sección 4.3) Sin embargo, el ion ClO^- es la base conjugada de un ácido débil, el ácido hipocloroso. Como consecuencia, el ion ClO^- actúa como una base débil en agua:

$$ClO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HClO(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = 3.3 \times 10^{-7} \qquad [16.37]$$

En la figura 16.35 vemos que los blanqueadores son bastante básicos (valores de pH entre 12 y 13). El blanqueador de cloro común, por lo regular, es una disolución al 5% de NaOCl.

EJERCICIO RESUELTO 16.16 Uso del pH para determinar la concentración de una sal

Se prepara una disolución añadiendo hipoclorito de sodio (NaClO) sólido en suficiente agua para obtener 2.00 L de disolución a un pH de 10.50. Utilizando la información de la ecuación 16.37, calcule el número de moles de NaClO que se agregaron al agua.

SOLUCIÓN

Análisis El NaClO es un compuesto iónico que consiste en iones Na^+ y ClO^-. Como tal, se trata de un electrolito fuerte que se disocia por completo en disolución en Na^+, el cual es un ion espectador, y en ion ClO^-, el cual es una base débil con una $K_b = 3.3 \times 10^{-7}$ (ecuación 16.37). A partir de esta información, debemos calcular el número de moles de NaClO que se requiere para elevar la basicidad de 2.00 L de agua a 10.50.

Estrategia A partir del pH podemos determinar la concentración de equilibrio de OH^-. Podemos entonces construir una tabla con las concentraciones iniciales y de equilibrio, donde la concentración de ClO^- es nuestra incógnita. Calculamos $[ClO^-]$ utilizando la expresión de la constante de equilibrio, K_b.

Solución Calculamos $[OH^-]$ a partir de la ecuación 16.16 o de la ecuación 16.20; aquí utilizaremos el último método:

$$pOH = 14.00 - pH = 14.00 - 10.50 = 3.50$$

$$[OH^-] = 10^{-3.50} = 3.2 \times 10^{-4}\ M$$

Esta concentración es lo suficientemente alta como para que supongamos que la ecuación 16.37 es la única fuente de OH^-; es decir, podemos ignorar cualquier OH^- producido por la autoionización del H_2O. Ahora proponemos un valor de x para la concentración inicial de ClO^- y resolvemos el problema de equilibrio de la forma acostumbrada.

	$ClO^-(ac)$ +	$H_2O(l)$ $\rightleftharpoons$	$HClO(ac)$ +	$OH^-(ac)$
Inicial	$x\ M$	—	0	0
Cambio	$-3.2 \times 10^{-4}\ M$	—	$+3.2 \times 10^{-4}\ M$	$+3.2 \times 10^{-4}\ M$
Equilibrio	$(x - 3.2 \times 10^{-4})\ M$	—	$3.2 \times 10^{-4}\ M$	$3.2 \times 10^{-4}\ M$

Ahora utilizamos la expresión para la constante de disociación básica para despejar x:

$$K_b = \frac{[HClO][OH^-]}{[ClO^-]} = \frac{(3.2 \times 10^{-4})^2}{x - 3.2 \times 10^{-4}} = 3.3 \times 10^{-7}$$

$$x = \frac{(3.2 \times 10^{-4})^2}{3.3 \times 10^{-7}} + (3.2 \times 10^{-4}) = 0.31\ M$$

Decimos que la disolución es 0.31 *M* con respecto al NaClO, aun cuando algunos de los iones ClO^- han reaccionado con el agua. Como la disolución es 0.31 *M* con respecto al NaClO y el volumen total de la disolución es 2.00 L, 0.62 moles de NaClO es la cantidad de sal que se agregó al agua.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la molaridad de la disolución de NH_3 en agua que tiene un pH de 11.17?

Respuesta: 0.12 *M*

16.8 RELACIÓN ENTRE K_a Y K_b

Hemos visto de forma cualitativa que los ácidos más fuertes tienen las bases conjugadas más débiles. Para ver si podemos encontrar una relación *cuantitativa* correspondiente, consideremos al par conjugado ácido-base NH_4^+ y NH_3. Cada una de estas especies reacciona con agua. Para el ácido, NH_4^+, la reacción es:

$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_3O^+(ac)$$

o escrito en una forma sencilla:

$$NH_4^+(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H^+(ac) \qquad [16.38]$$

y para la base NH_3:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad [16.39]$$

Cada uno de estos equilibrios se expresa mediante una constante de disociación:

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Cuando se suman las ecuaciones 16.38 y 16.39, las especies NH_4^+ y NH_3 se eliminan y nos quedamos exactamente con la autoionización del agua.

$$NH_4^+(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H^+(ac)$$

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

Recuerde que cuando sumamos dos ecuaciones para obtener una tercera, la constante de equilibrio asociada con la tercera ecuación es igual al producto de las constantes de equilibrio de las dos ecuaciones sumadas. (Sección 15.3)

Si aplicamos esta regla a nuestro ejemplo actual, cuando multiplicamos K_a y K_b obtenemos lo siguiente:

$$K_a \times K_b = \left(\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}\right)\left(\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}\right)$$
$$= [H^+][OH^-] = K_w$$

Entonces, el resultado de multiplicar K_a por K_b es exactamente la constante del producto iónico del agua, K_w (ecuación 16.16). Esperábamos este resultado ya que cuando sumamos las ecuaciones 16.38 y 16.39 obtuvimos el equilibrio de autoionización del agua, para el cual la constante de equilibrio es K_w.

Esta relación es tan importante que merece atención especial: *el producto de la constante de disociación ácida de un ácido por la constante de disociación básica de su base conjugada es igual a la constante del producto iónico del agua*.

$$K_a \times K_b = K_w \qquad [16.40]$$

Conforme aumenta la fuerza de un ácido (K_a más grande), la fuerza de su base conjugada debe disminuir (K_b más pequeña), de tal forma que el producto $K_a \times K_b$ sea igual a 1.0×10^{-14} a 25 °C. La ▶ **TABLA 16.5** demuestra esta relación. Recuerde que esta relación importante *solamente* se aplica a los pares conjugados ácido-base.

Mediante el uso de la ecuación 16.40 es posible calcular K_b para cualquier base débil si conocemos K_a de su ácido conjugado. Del mismo modo, podemos calcular K_a para un ácido débil si conocemos K_b para su base conjugada. Como una consecuencia práctica, las constantes de ionización se listan con frecuencia por solo un miembro de un par conjugado

TABLA 16.5 • Algunos pares conjugados ácido-base

Ácido	K_a	Base	K_b
HNO_3	(Ácido fuerte)	NO_3^-	(Basicidad despreciable)
HF	6.8×10^{-4}	F^-	1.5×10^{-11}
$HC_2H_3O_2$	1.8×10^{-5}	$C_2H_3O_2^-$	5.6×10^{-10}
H_2CO_3	4.3×10^{-7}	HCO_3^-	2.3×10^{-8}
NH_4^+	5.6×10^{-10}	NH_3	1.8×10^{-5}
HCO_3^-	5.6×10^{-11}	CO_3^{2-}	1.8×10^{-4}
OH^-	(Acidez despreciable)	O^{2-}	(Base fuerte)

ácido-base. Por ejemplo, el apéndice D no incluye los valores K_b para los aniones de ácidos débiles, ya que estos se pueden calcular rápidamente a partir de los valores tabulados de K_a para sus ácidos conjugados.

Si busca los valores de las constantes de disociación ácida o básica en un manual de química podría encontrarlos expresados como pK_a o pK_b (es decir, como $-\log K_a$ o $-\log K_b$) (Sección 16.4) La ecuación 16.40 puede escribirse en términos de pK_a y pK_b, tomando el logaritmo negativo de ambos lados:

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14.00 \quad \text{a 25 °C} \qquad [16.41]$$



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es el valor de pK_a para HF? ¿Cuál es el valor de pK_b para F^-?

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Aminas y clorhidratos de amina

Muchas aminas de masa molecular baja tienen un desagradable olor a pescado. Las aminas y el NH_3 se producen por la descomposición anaerobia (en ausencia de O_2) de la materia animal o vegetal muerta. Dos de estas aminas con olores muy desagradables son $H_2N(CH_2)_4NH_2$, conocida como *putrescina*, y $H_2N(CH_2)_5NH_2$, conocida como *cadaverina*.

Muchos fármacos, incluyendo la quinina, codeína, cafeína y anfetamina, son aminas. Al igual que otras aminas, estas sustancias son bases débiles; el nitrógeno de la amina se protona con facilidad cuando se le trata con un ácido. Los productos resultantes se conocen como *sales ácidas*. Si utilizamos A como la abreviatura de una amina, la sal ácida formada cuando reacciona con ácido clorhídrico se escribe como AH^+Cl^-. También como A·HCl y se conoce como clorhidrato. Por ejemplo, el clorhidrato de anfetamina es la sal ácida que se forma cuando se trata a la anfetamina con HCl:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}\ddot{N}H_2(ac) + HCl(ac) \longrightarrow$$

Anfetamina

$$C_6H_5{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}NH_3^+Cl^-(ac)$$

Clorhidrato de anfetamina

Las sales ácidas son mucho menos volátiles, más estables y, por lo general, más solubles en agua que las aminas neutras correspondientes. Por esta razón, muchos fármacos que son aminas se venden y administran como sales ácidas. Algunos ejemplos de medicamentos que se venden sin receta médica y que contienen clorhidratos de amina como componentes activos se presentan en la ▼ **FIGURA 16.14**.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 16.75, 16.76, 16.104, 16.113 y 16.122



◀ **FIGURA 16.14 Algunos medicamentos que se venden sin receta médica, en los que un clohidrato de amina es el componente activo principal.**

EJERCICIO RESUELTO 16.17 **Cálculo de K_a o K_b para un par conjugado ácido-base**

Calcule ***a***) K_b, para el ion fluoruro, ***b***) K_a, para el ion amonio.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide determinar las constantes de disociación de F^-, la base conjugada de HF, y de NH_4^+, el ácido conjugado de NH_3.

Estrategia Podemos usar los valores tabulados de K para HF y NH_3, así como la relación entre K_a y K_b para calcular las constantes de ionización de sus conjugados F^- y NH_4^+.

Solución

a) Para el ácido débil HF, la tabla 16.2 y el apéndice D dan $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$. Podemos utilizar la ecuación 16.40 para calcular K_b para la base conjugada, F^-:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.8 \times 10^{-4}} = 1.5 \times 10^{-11}$$

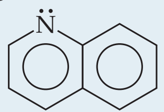
b) La K_b correspondiente al NH_3 se muestra en la tabla 16.4 y en el apéndice D como $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$; al utilizar este valor en la ecuación 16.40, obtenemos K_a para el ácido conjugado, NH_4^+:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Comprobación En la tabla 16.5 se presentan los valores de K respectivos para F^- y NH_4^+ donde vemos que los valores calculados concuerdan con los de la tabla 16.5.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) ¿Cuál de estos aniones tiene la constante de disociación de base más grande: NO_2^-, PO_4^{3-}, o N_3^-? ***b***) La base quinolina tiene la siguiente estructura:



Su ácido conjugado aparece en los manuales con un pK_a de 4.90. ¿Cuál es la constante de disociación básica de la quinolina?

Respuestas: ***a***) PO_4^{3-}($K_b = 2.4 \times 10^{-2}$), ***b***) $K_b = 7.9 \times 10^{-10}$

16.9 PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LAS DISOLUCIONES DE SALES

Incluso antes de comenzar este capítulo, sin duda ya conocía muchas sustancias ácidas, como HNO_3, HCl y H_2SO_4, así como otras básicas, como NaOH y NH_3. Sin embargo, nuestros recientes análisis han mostrado que los iones también pueden presentar propiedades ácidas o básicas. Por ejemplo, en el ejercicio resuelto 16.17 calculamos K_a para el NH_4^+ y K_b para el F^-. Este comportamiento implica que las disoluciones de sales pueden ser ácidas o básicas. Antes de continuar con más explicaciones sobre los ácidos y las bases, anali-cemos la forma en que las sales disueltas pueden afectar al pH.

Como casi todas las sales son electrolitos fuertes, podemos suponer que cuando se disuelven en agua se disocian por completo. Como consecuencia, las propiedades ácido-base de las disoluciones de sales se deben al comportamiento de los cationes y aniones que las constituyen. Muchos iones pueden reaccionar con agua para generar iones H^+(*ac*) o iones OH^-(*ac*). Este tipo de reacción se conoce con frecuencia como **hidrólisis**. Es posible predecir de manera cualitativa el pH de una disolución acuosa de una sal si se consideran los cationes y los aniones de la sal.

Capacidad de un anión para reaccionar con agua

En general, un anión, X^-, en disolución puede considerarse la base conjugada de un ácido. Por ejemplo, Cl^- es la base conjugada de HCl, y CH_3COO^- es la base conjugada de CH_3COOH. El que un anión reaccione o no con agua para producir hidróxidos depende de la fuerza del anión del ácido conjugado. Para identificar al ácido y estimar su fuerza, podemos agregar un protón a la fórmula del anión. Si el ácido HX determinado de esta forma es uno de los siete ácidos fuertes que se presentan en la página 664, el anión tiene una tendencia insignificante para

extraer protones del agua y no afecta el pH de la disolución. Por ejemplo, la presencia de Cl^- en una disolución acuosa no da como resultado la producción de algún OH^- y no afecta el pH. Así, el Cl^- siempre es un ion espectador en la química ácido-base.

Si HX *no* es uno de los siete ácidos fuertes, entonces es un ácido débil. En este caso, la base conjugada X^- es una base débil y reacciona muy poco con el agua para producir el ácido débil y los iones hidróxido:

$$X^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HX(ac) + OH^-(ac) \quad [16.42]$$

El ion OH^- generado de esta forma aumenta el pH de la disolución y la hace básica. Por ejemplo, el ion acetato, al ser la base conjugada de un ácido débil, reacciona con agua para producir ácido acético además de iones hidróxido y, por consiguiente, aumenta el pH de la disolución:

$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \quad [16.43]$$



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué efecto tendrán los iones NO_3^- sobre el pH de una disolución? ¿Qué efecto tendrá el CO_3^{2-}?

La situación es más complicada para sales que contienen aniones con protones ionizables, como el HSO_3^-. Estas sales son anfóteros (sección 16.2), y la forma como se comportan en agua está determinada por las magnitudes relativas de K_a y K_b correspondientes a los iones, como se muestra en el ejercicio resuelto 16.19. Si $K_a > K_b$, el ion ocasionará que la disolución sea ácida. Si $K_b > K_a$, la disolución será básica por el ion.

Capacidad de un catión para reaccionar con agua

Los cationes poliatómicos contienen uno o más protones que pueden considerarse los ácidos conjugados de las bases débiles. Por ejemplo, el ion NH_4^+ es el ácido conjugado de la base débil NH_3. Entonces, el NH_4^+ es un ácido débil y donará un protón al agua, produciendo iones hidronio y, por consiguiente, bajará el pH:

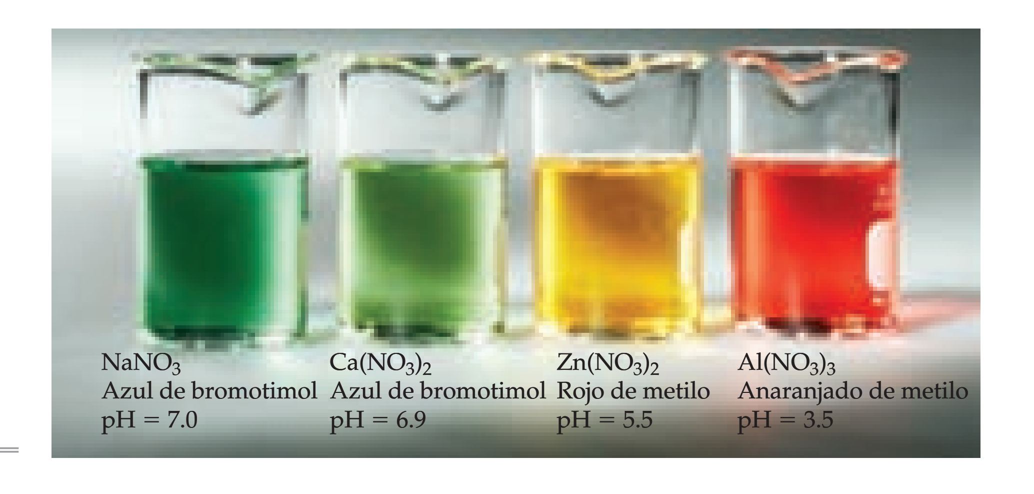
$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_3O^+(ac) \quad [16.44]$$

La mayoría de los iones metálicos reaccionan con agua para disminuir el pH de una disolución acuosa. Este efecto es más marcado para cationes pequeños altamente cargados como Fe^{3+} y Al^{3+}, como se muestra por los valores de K_a para los cationes metálicos de la ◀ **TABLA 16.6**. Una comparación de los valores de Fe^{2+} y Fe^{3+} en la tabla muestra cómo aumenta la acidez conforme se incrementa la carga iónica.

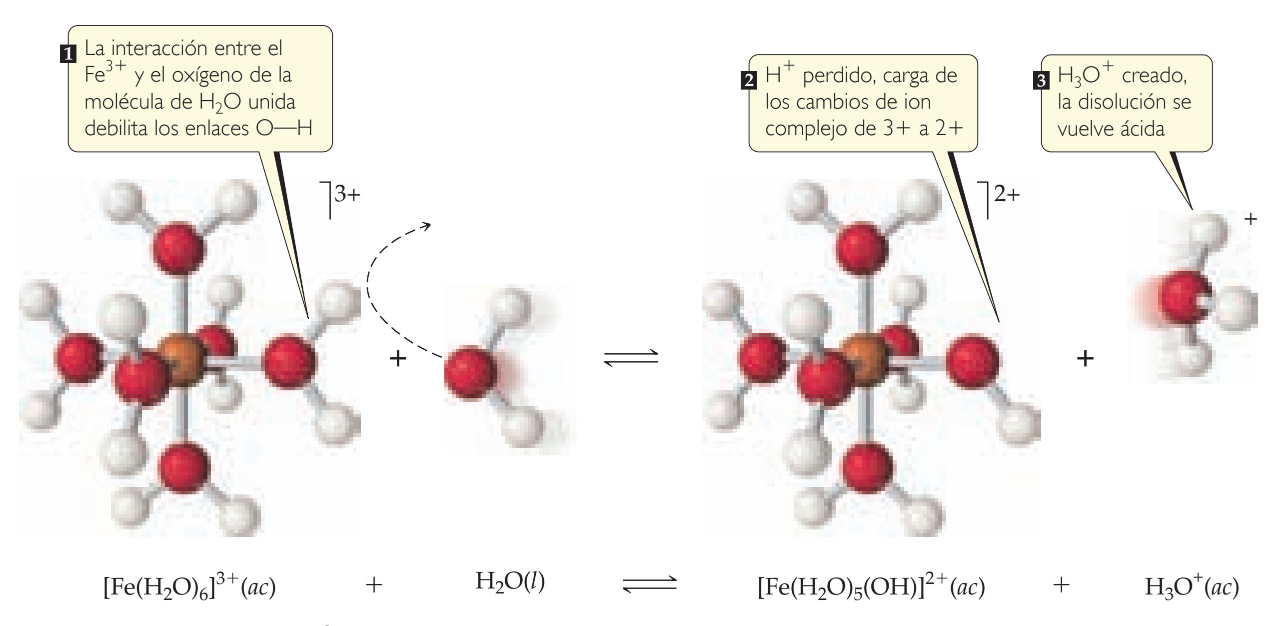
TABLA 16.6 • Constantes de disociación de ácidos para cationes metálicos en disolución acuosa a 25 °C

Catión	K_a
Fe^{2+}	3.2×10^{-10}
Zn^{2+}	2.5×10^{-10}
Ni^{2+}	2.5×10^{-11}
Fe^{3+}	6.3×10^{-3}
Cr^{3+}	1.6×10^{-4}
Al^{3+}	1.4×10^{-5}

Observe que los valores K_a para los iones 3+ de la tabla 16.6 son comparables con los valores conocidos para los ácidos débiles, como el ácido acético ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$). Los iones de los metales alcalinos y alcalinotérreos, que son relativamente grandes y no son altamente cargados, no reaccionan con el agua y, por lo tanto, no afectan el pH. Observe que estos son los mismos cationes que se encuentran en las bases fuertes (sección 16.5). Las diferentes tendencias de cuatro cationes para disminuir el pH de una solución se ilustran en la ▼ **FIGURA 16.15**.



▶ **FIGURA 16.15 Efecto de los cationes en el pH de la disolución.** Los valores de pH de cuatro disoluciones de nitratos metálicos 1.0 *M* se estiman utilizando indicadores ácido-base.



▲ FIGURA 16.16 Un ion Fe^{3+} hidratado actúa como ácido con la donación de un H^+ a una molécula de H_2O libre, formando H_3O^+.

El mecanismo por el cual los iones metálicos producen disoluciones ácidas se muestra en la ▲ **FIGURA 16.16**. Debido a que los iones metálicos están cargados positivamente, atraen a los pares de electrones no compartidos de las moléculas de agua y se hidratan. (Sección 13.1) Cuanto mayor es la carga del ion metálico, más fuerte será la interacción entre el ion y el oxígeno de las moléculas de agua de hidratación. A medida que la fuerza de esta interacción aumenta, los enlaces O—H en las moléculas del agua de hidratación se vuelven más débiles. Esto facilita la transferencia de protones de las moléculas del agua de hidratación a las moléculas de agua del disolvente.

Efecto combinado del catión y el anión en disolución

Para determinar si una sal forma un ácido, una base o una solución neutra cuando se disuelve en agua, se debe considerar la acción tanto del catión como del anión. Existen cuatro combinaciones posibles.

1. Si la sal contiene un anión que no reacciona con el agua y un catión que no reacciona con el agua, se espera que el pH sea neutro. Este es el caso cuando el anión es una base conjugada de un ácido fuerte y el catión es cualquiera del grupo 1A o uno de los miembros más pesados del grupo 2A (Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}). *Ejemplos:* **$NaCl$, $Ba(NO_3)_2$, $RbClO_4$**.
2. Si la sal contiene un anión que reacciona con agua para producir iones hidróxido y un catión que no reacciona con el agua, se espera que el pH sea básico. Este es el caso cuando el anión es la base conjugada de un ácido débil y el catión es cualquiera del grupo 1A o uno de los miembros más pesados del grupo 2A (Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}). *Ejemplos:* **$NaClO$, RbF, $BaSO_3$**.
3. Si la sal contiene un catión que reacciona con agua para producir iones hidronio y un anión que no reacciona con el agua, se espera que el pH sea ácido. Este es el caso cuando el catión es un ácido conjugado de una base débil o un catión pequeño con una carga de 2+ o mayor. *Ejemplos:* **NH_4NO_3, $AlCl_3$, $Fe(NO_3)_3$**.
4. Si la sal contiene *tanto* un anión *como* un catión capaces de reaccionar con agua, se producen tanto iones hidróxido como iones hidronio. Que la solución sea básica, neutra o ácida depende de las capacidades relativas de los iones al reaccionar con el agua. *Ejemplos:* **NH_4ClO, $Al(CH_3COO)_3$, CrF_3**.

EJERCICIO RESUELTO 16.18 Determinar si las disoluciones de sales son ácidas, básicas o neutras

Determine si las disoluciones acuosas de cada una de las siguientes sales son ácidas, básicas o neutras: ***a***) $Ba(CH_3COO)_2$, ***b***) NH_4Cl, ***c***) CH_3NH_3Br, ***d***) KNO_3, ***e***) $Al(ClO_4)_3$.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos dan las fórmulas químicas de cinco compuestos iónicos (sales) y se nos pregunta si sus disoluciones acuosas serán ácidas, básicas o neutras.

Estrategia Podemos determinar si una disolución de una sal es ácida, básica o neutra identificando los iones en la disolución y analizando cómo afectará cada ion al pH.

Solución

a) Esta disolución contiene iones bario y iones acetato. El catión es un ion de uno de los metales alcalinotérreos pesados y, por lo tanto, no influirá en el pH. El anión, CH_3COO^-, es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH y se hidrolizará para producir iones OH^- y, por consiguiente, hará que la disolución sea básica (punto 2).

b) En esta disolución, el $NH_4{}^+$ es el ácido conjugado de una base débil (NH_3) y, por lo tanto, es ácida. El Cl^- es la base conjugada de un ácido fuerte (HCl), así que no tiene influencia sobre el pH de la disolución. Como la disolución contiene un ion que es ácido ($NH_4{}^+$) y uno que no tiene influencia sobre el pH (Cl^-), la disolución de NH_4Cl será ácida (punto 3).

c) Aquí el $CH_3NH_3{}^+$ es el ácido conjugado de una base débil (CH_3NH_2, una amina) y, por lo tanto, es ácido, y el Br^- es la base conjugada de un ácido fuerte (HBr) y, en consecuencia, tiene un pH neutro. Como la disolución contiene un ion que es ácido y uno que no influye en el pH, la disolución de CH_3NH_3Br será ácida (punto 3).

d) Esta disolución contiene el ion K^+, el cual es un catión del grupo 1A y el ion $NO_3{}^-$, el cual es la base conjugada del ácido fuerte HNO_3. Ninguno de los iones reaccionará con el agua de una manera apreciable, lo que hace que la disolución sea neutra (punto 1).

e) Esta disolución contiene iones Al^{3+} y $ClO_4{}^-$. Los cationes como el Al^{3+}, que tienen una carga de 3+ o más alto son ácidos. El ion $ClO_4{}^-$ es la base conjugada de un ácido fuerte ($HClO_4$) y, por lo tanto, no afecta el pH. Así, la disolución del $Al(ClO_4)_3$ será ácida (punto 3).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Indique cuál sal de cada uno de los siguientes pares formará la disolución 0.010 *M* más ácida (o menos básica): ***a***) $NaNO_3$ o $Fe(NO_3)_3$; ***b***) KBr o KBrO; ***c***) CH_3NH_3Cl o $BaCl_2$; ***d***) NH_4NO_2 o NH_4NO_3.

Respuestas: ***a***) $Fe(NO_3)_3$, ***b***) KBr, ***c***) CH_3NH_3Cl, ***d***) NH_4NO_3

EJERCICIO RESUELTO 16.19 Predicción de si la disolución de un anión anfótero es ácida o básica

Prediga si la sal Na_2HPO_4 forma una disolución ácida o una básica cuando se disuelve en agua.

SOLUCIÓN

Análisis Debemos predecir si una disolución de Na_2HPO_4 será ácida o básica. Esta sustancia es un compuesto iónico formado por iones Na^+ y $HPO_4{}^{2-}$.

Estrategia Debemos evaluar cada ion, predecir en cada caso si es ácido o básico. Como el Na^+ es un catión del grupo 1A, sabemos que no tiene influencia sobre el pH. Entonces, nuestro análisis sobre si la disolución es ácida o básica debe enfocarse en el comportamiento del ion $HPO_4{}^{2-}$. Debemos considerar el hecho de que el $HPO_4{}^{2-}$ puede actuar como un ácido o como una base.

$$\text{\textit{Como ácido}} \quad HPO_4{}^{2-}(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + PO_4{}^{3-}(ac) \qquad [16.45]$$

$$\text{\textit{Como base}} \quad HPO_4{}^{2-}(ac) + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4{}^-(ac) + OH^-(ac) \qquad [16.46]$$

La reacción con la constante de equilibrio más grande determinará si la disolución es ácida o básica.

Solución El valor de K_a para la ecuación 16.45 es 4.2×10^{-13} (tabla 16.3). Debemos calcular el valor de K_b para la ecuación 16.46 a partir del valor de K_a para su ácido conjugado, $H_2PO_4{}^-$, y la relación $K_a \times K_b = K_w$ (ecuación 16.40). Usando el valor $K_a(H_2PO_4{}^-) = 6.2 \times 10^{-8}$ de la tabla 16.3 se tiene

$$K_b(HPO_4{}^{2-}) \times K_a(H_2PO_4{}^-) = K_w = 1.0 \times 10^{-14}.$$

$$K_b(HPO_4{}^{2-}) = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-8}} = 1.6 \times 10^{-7}$$

Este valor de K_b es más de 10^5 veces mayor que K_a para el HPO_4^{2-}; entonces, la reacción que muestra la ecuación 16.46 predomina sobre la de la ecuación 16.45 y la disolución será básica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga si la sal de dipotasio del ácido cítrico ($K_2HC_6H_5O_7$) formará una disolución ácida o básica con el agua (véase la tabla 16.3 para obtener los datos).

Respuesta: ácida

16.10 COMPORTAMIENTO ÁCIDO-BASE Y ESTRUCTURA QUÍMICA

Cuando una sustancia se disuelve en agua, es posible que se comporte como un ácido, como una base o que no exhiba propiedades ácido-base. ¿De qué manera la estructura de una sustancia determina cuál de estos comportamientos exhibirá la sustancia? Por ejemplo, ¿por qué algunas sustancias que contienen grupos OH se comportan como bases y liberan los iones OH^- en la disolución, mientras que otras se comportan como ácidos y se ionizan para liberar los iones H^+? En esta sección explicaremos brevemente los efectos de la estructura química sobre el comportamiento ácido-base.

Factores que influyen en la fuerza de los ácidos

Una molécula que contiene H transfiere un protón solo si el enlace H—X se polariza de la siguiente forma:



H—X

En los hidruros iónicos, como el NaH, lo inverso es verdadero; el átomo de H tiene una carga negativa y se comporta como un receptor de protones (una base). Los enlaces H—X no polares, como el enlace H—C en el CH_4, no producen disoluciones acuosas ácidas ni básicas.

Un segundo factor que ayuda a determinar si la molécula que contiene un enlace H—X donará un protón es la fuerza del enlace. Los enlaces muy fuertes se disocian con más dificultad que los más débiles. Este factor es importante, por ejemplo, en el caso de los halogenuros de hidrógeno. El enlace H—F es el enlace H—X más polar. Por consiguiente, se podría esperar que el HF fuera un ácido muy fuerte si la polaridad del enlace fuera todo lo que importara. Sin embargo, la fuerza del enlace H—X aumenta a medida que se asciende por el grupo: 299 kJ/mol en HI, 366 kJ/mol en HBr, 431 kJ/mol en HCl y 567 kJ/mol en HF. Debido a que HF tiene la mayor fuerza de enlace entre los halogenuros de hidrógeno, es un ácido débil, mientras que todos los otros halogenuros de hidrógeno son ácidos fuertes en agua.

Un tercer factor que influye en la facilidad con la que un átomo de hidrógeno se ioniza a partir de un HX es la estabilidad de la base conjugada, X^-. Por lo general, cuanto más grande sea la estabilidad de su base conjugada, más fuerte será el ácido.

Con frecuencia, la fuerza de un ácido es una combinación de los tres factores.

Ácidos binarios

Para una serie de ácidos binarios HX en la que X representa a los miembros de un mismo *grupo* de la tabla periódica, la fuerza del enlace H—X es el factor más importante para determinar la fuerza del ácido. La fuerza de un enlace H—X tiende a disminuir al aumentar el tamaño del elemento X. Como resultado, la fuerza del enlace disminuye y la acidez aumenta hacia abajo en un grupo. De esta manera, el HCl es un ácido más fuerte que el HF, y el H_2S es más fuerte que el H_2O.

La polaridad del enlace es el factor principal determinante de la acidez de los ácidos binarios HX, donde X representa a miembros del mismo *periodo*. De esta manera, la acidez aumenta al incrementarse la electronegatividad del elemento X, como generalmente sucede al movernos de izquierda a derecha en un periodo. Por ejemplo, la diferencia en acidez de los elementos del segundo periodo es $CH_4 < NH_3 \ll H_2O < HF$. Puesto que el enlace C—H es en esencia no polar, el CH_4 no muestra tendencia para formar iones H^+ y CH_3^-. Aunque el enlace N—H es polar, el NH_3 tiene un par de electrones no compartidos en el átomo de nitrógeno que domina su química, por lo que el NH_3 actúa como una base más que como un ácido.

4A	5A	6A	7A
CH_4 Ni ácido ni base	NH_3 Base débil $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$	H_2O	HF Ácido débil $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$
SiH_4 Ni ácido ni base	PH_3 Base muy débil $K_b = 4 \times 10^{-28}$	H_2S Ácido débil $K_a = 9.5 \times 10^{-8}$	HCl Ácido fuerte
		H_2Se Ácido débil $K_a = 1.3 \times 10^{-4}$	HBr Ácido fuerte

Aumento de fuerza ácida

Aumento de fuerza ácida

▶ **FIGURA 16.17 Tendencias periódicas en las fuerzas de los ácidos de los compuestos binarios de hidrógeno de los periodos 2 a 4.**

Las tendencias periódicas en las fuerzas de los ácidos de los compuestos binarios de hidrógeno y los no metales de los periodos 2 y 3 se resumen en la ▲ **FIGURA 16.17**.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es el factor principal determinante en el aumento de la acidez de los ácidos binarios al movernos hacia abajo en un grupo de la tabla periódica? ¿Cuál es el factor más importante al movernos a lo largo de un periodo?

Oxiácidos

Muchos ácidos comunes, como el ácido sulfúrico, contienen uno o más enlaces O—H:

$$\mathrm{H{-}\ddot{O}{-}S({:}\ddot{O}{:})_2{-}\ddot{O}{-}H}$$

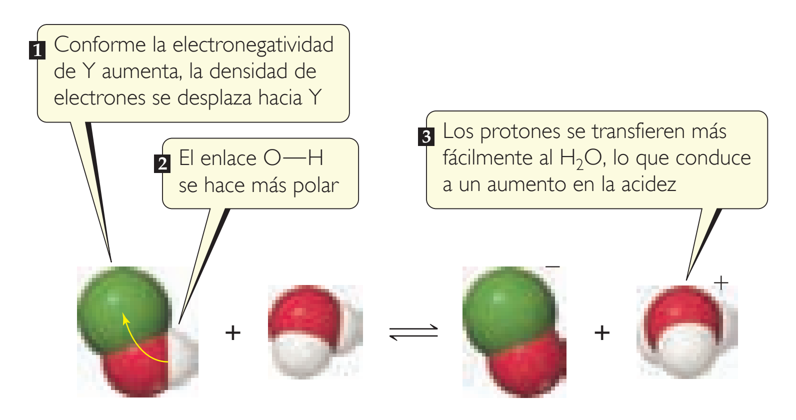
Los ácidos en los que los grupos OH y posiblemente átomos de oxígeno adicionales se enlazan a un átomo central se conocen como **oxiácidos**. Al principio tal vez parezca confuso que el grupo OH, el cual, según sabemos, se comporta como una base, también esté presente en algunos ácidos. Veamos cuáles factores determinan si un determinado grupo OH se comporta como una base o como un ácido.

Considere un grupo OH unido a algún átomo de Y, que, a la vez, puede tener otros grupos unidos a este:

$$\rangle\!\!-\mathrm{Y{-}O{-}H}$$

En un extremo Y podría ser un metal, como Na, K o Mg. Debido a sus electronegatividades bajas, el par de electrones compartido entre Y y O se transfiere por completo al oxígeno y se forma un compuesto iónico que contiene OH^-. De esta manera, dichos compuestos son las fuentes de los iones OH^- y suelen comportarse como bases, como en NaOH y $Mg(OH)_2$.

Cuando Y es un no metal, el enlace con O es covalente y la sustancia no pierde el OH^- con facilidad. Al contrario, estos compuestos pueden ser ácidos o neutros. *Por lo general, al aumentar la electronegatividad de Y, también lo hace la acidez de la sustancia*. Esto sucede por dos razones: primero, conforme la densidad electrónica se dirige hacia Y, el enlace O—H se vuelve más débil y más polar, y, por consiguiente, favorece la pérdida de H^+. Segundo, debido a que la base conjugada de cualquier ácido YOH en general es un anión, su estabilidad por lo regular

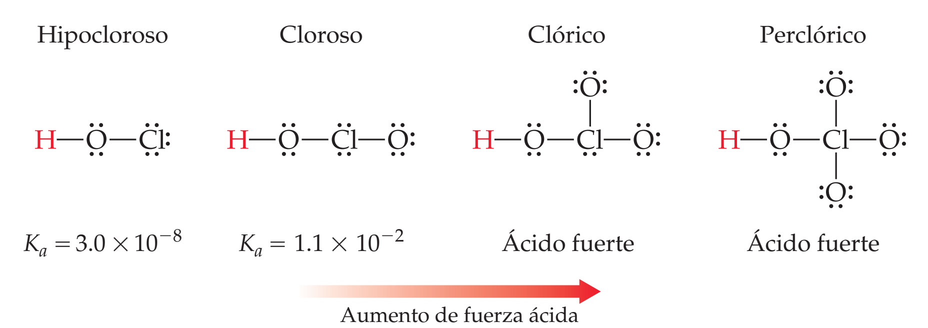


Sustancia	Y—OH	Electronegatividad de Y	Constante de disociación
Ácido hipocloroso	Cl—OH	3.0	$K_a = 3.0 \times 10^{-8}$
Ácido hipobromoso	Br—OH	2.8	$K_a = 2.5 \times 10^{-9}$
Ácido hipoyodoso	I—OH	2.5	$K_a = 2.3 \times 10^{-11}$
Agua	H—OH	2.1	$K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

◀ **FIGURA 16.18 Acidez de los oxiácidos hipohalosos (YOH) como una función de la electronegatividad de Y.**

aumenta conforme se incrementa la electronegatividad de Y. Esta tendencia se ilustra por los valores K_a de los ácidos hipohalosos (YOH donde Y es un ion halogenuro), los cuales disminuyen a medida que la electronegatividad del átomo de halógeno disminuye (▲ **FIGURA 16.18**).

Muchos oxiácidos contienen átomos de oxígeno adicionales unidos al átomo central Y. Estos átomos atraen la densidad electrónica del enlace O—H, aumentando aún más su polaridad. El incremento del número de átomos de oxígeno también ayuda a estabilizar la base conjugada mediante el aumento de su capacidad para "extender" su carga negativa. Por lo tanto, *la fuerza de un ácido aumentará conforme se unan átomos adicionales electronegativos al átomo central Y*. Por ejemplo, la fuerza de los oxiácidos de cloro (Y = Cl) aumenta de manera constante conforme se agregan átomos de O:



Debido a que el número de oxidación de Y aumenta cuando aumenta el número de átomos de O enlazados, se puede establecer esta correlación de forma equivalente: en una serie de oxiácidos, la acidez aumenta conforme se incrementa el número de oxidación del átomo central.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué ácido tiene la constante de disociación más grande, HIO_2 o $HBrO_3$?

EJERCICIO RESUELTO 16.20 Predicción de la acidez relativa a partir de la composición y la estructura

Clasifique los compuestos de cada una de las siguientes series en orden de fuerza de acidez creciente: ***a***) AsH_3, HBr, KH, H_2Se; ***b***) H_2SO_4, H_2SeO_3, H_2SeO_4.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide clasificar dos grupos de compuestos en orden del ácido más débil al ácido más fuerte. En *a*) las sustancias son compuestos binarios que contienen H, mientras que en *b*) las sustancias son oxiácidos.

Estrategia Para los compuestos binarios, consideraremos las electronegatividades de As, Br, K y Se con respecto a la electronegatividad de H. La electronegatividad más alta de estos átomos provocará que el H tenga una carga parcial positiva más alta, lo que ocasiona que el compuesto sea más ácido.

Para los oxiácidos, consideraremos tanto las electronegatividades relativas del átomo central como el número de átomos de oxígeno enlazados al átomo central.

Solución

a) Debido a que K está en el lado izquierdo de la tabla periódica, sabemos que tiene una electronegatividad muy baja (0.8 de la figura 8.7). Como resultado, el hidrógeno en KH tiene una carga negativa. De esta forma, KH debería ser el compuesto menos ácido (más básico) de la serie.

El arsénico y el hidrógeno tienen electronegatividades similares, 2.0 y 2.1, respectivamente. Esto significa que el enlace es no polar, así que el AsH_3 tiene una ligera tendencia a donar un protón en solución acuosa.

La electronegatividad de Se es 2.4, y la del Br es 2.8. Por consiguiente, el enlace es más polar que el enlace , lo que da al HBr mayor tendencia a donar un protón. (Esta expectativa se confirma en la figura 16.17, donde vemos que H_2Se es un ácido débil y el HBr un ácido fuerte). Por lo tanto, el orden de aumento de la acidez es $KH < AsH_3 < H_2Se < HBr$.

b) Los ácidos H_2SO_4 y H_2SeO_4 tienen el mismo número de átomos de O y de grupos OH. En tales casos, la fuerza del ácido se incrementa al aumentar la electronegatividad del átomo central. Debido a que el S es más electronegativo que Se (2.5 contra 2.4), podemos predecir que el H_2SO_4 es más ácido que el H_2SeO_4.

Para los ácidos con el mismo átomo central, la acidez aumenta al incrementarse el número de átomos de oxígeno enlazados al átomo central. Así, el H_2SeO_4 debe ser un ácido más fuerte que el H_2SeO_3. De esta manera, predecimos el orden de acidez creciente como $H_2SeO_3 < H_2SeO_4 < H_2SO_4$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

En cada uno de los siguientes pares, elija el compuesto que genere una disolución más ácida (o menos básica): ***a***) HBr, HF; ***b***) PH_3, H_2S; ***c***) HNO_2, HNO_3; ***d***) H_2SO_3, H_2SeO_3.

Respuestas: ***a***) HBr, ***b***) H_2S, ***c***) HNO_3, ***d***) H_2SO_3

Ácidos carboxílicos

Otro grupo numeroso de ácidos se puede ilustrar con el ácido acético, un ácido débil ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$):

CH_3COOH (H—C(H)(H)—C(=O)—O—H)

La parte de la estructura que se representa en rojo se llama *grupo carboxilo*, el cual con frecuencia se escribe como COOH. De esta manera, la fórmula química del ácido acético se escribe como CH_3COOH, donde solo se puede ionizar el átomo de hidrógeno del grupo carboxilo. Los ácidos que contienen un grupo carboxilo se llaman **ácidos carboxílicos** y forman la categoría más grande de los ácidos orgánicos. El ácido fórmico y el ácido benzoico son otros ejemplos de esta larga e importante categoría de ácidos.

H—C(=O)—O—H
Ácido fórmico

C_6H_5—C(=O)—O—H
Ácido benzoico

Dos factores contribuyen al comportamiento ácido de los ácidos carboxílicos. Primero, el átomo adicional de oxígeno unido al carbono del grupo carboxilo atrae la densidad electrónica del enlace O—H, lo que incrementa su polaridad y ayuda a estabilizar la base conjugada. Segundo, la base conjugada del ácido carboxílico (un *anión carboxilato*) puede presentar resonancia (Sección 8.6), la cual contribuye aún más a la estabilidad del anión al extender la carga negativa sobre varios átomos.

$CH_3C(=O)O^-$ ⟷ resonancia ⟷ $CH_3C(O^-)=O$

LA QUÍMICA Y LA VIDA

COMPORTAMIENTO ANFÓTERO DE LOS AMINOÁCIDOS

La estructura general de los *aminoácidos*, los componentes estructurales de las proteínas, es

$$\underbrace{H-\ddot{N}(H)}_{\text{Grupo amino (básico)}}-C(R)(H)-\underbrace{C(=\!\!:\!O\!:)-\ddot{\underset{..}{O}}-H}_{\text{Grupo carboxilo (ácido)}}$$

donde los aminoácidos diferentes tienen distintos grupos R unidos al átomo de carbono central. Por ejemplo, en la *glicina*, que es el aminoácido más sencillo, R es un átomo de hidrógeno, mientras que en la *alanina*, R es un grupo CH_3:

$$H_2N-CH(H)-COOH \qquad H_2N-CH(CH_3)-COOH$$

Glicina Alanina

Los aminoácidos contienen un grupo carboxilo y, por consiguiente, se comportan como ácidos. Además, contienen un grupo NH_2, característico de las aminas (sección 16.7) y, por lo tanto, también actúan como bases. De esta manera, los aminoácidos son anfóteros. En el caso de la glicina, podríamos esperar que tanto las reacciones ácidas como las básicas con agua fueran de la siguiente forma:

Ácido: $H_2N-CH_2-COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons$
$$H_2N-CH_2-COO^-(ac) + H_3O^+(ac) \quad [16.47]$$

Base: $H_2N-CH_2-COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons$
$$^+H_3N-CH_2-COOH(ac) + OH^-(ac) \quad [16.48]$$

El pH de una disolución de glicina en agua es de aproximadamente 6.0, lo que indica que es un ácido ligeramente más fuerte que una base. Sin embargo, la química ácido-base de los aminoácidos es de alguna manera más complicada de lo que se muestra en las ecuaciones 16.47 y 16.48. Debido a que el COOH puede actuar como un ácido y que el grupo NH_2 puede actuar como una base, los aminoácidos experimentan una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry "autosuficiente", en la cual el protón del grupo carboxilo se transfiere al átomo de nitrógeno básico:

$$H-\ddot{N}(H)-C(H)(H)-C(=O)-OH \rightleftharpoons H-\overset{+}{N}(H)(H)-C(H)(H)-C(=O)-O^-$$

transferencia de protones

Molécula neutra Zwitterion

Aunque la forma del aminoácido del lado derecho en esta ecuación es eléctricamente neutra, en conjunto tiene un extremo con carga positiva y otro con carga negativa. A una molécula de este tipo se le llama *zwitterion* (término tomado del alemán, que significa "ion híbrido").

¿Los aminoácidos exhiben alguna propiedad que indique que se comportan como zwitteriones? Si es así, deberían comportarse de forma similar a las sustancias iónicas. (Sección 8.2) Los aminoácidos cristalinos tienen puntos de fusión relativamente altos, por lo general arriba de los 200 °C, lo cual es característico de los sólidos iónicos. Los aminoácidos son mucho más solubles en agua que en disolventes no polares. Además, los momentos dipolares de los aminoácidos son grandes, consistentes con una gran separación de carga en la molécula. Así, la capacidad de los aminoácidos de actuar de manera simultánea como ácidos y como bases tiene efectos importantes en sus propiedades.

EJERCICIO RELACIONADO: 16.113



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué grupo de átomos está presente en todos los ácidos carboxílicos?

16.11 ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS

Para que una sustancia sea un receptor de protones (una base de Brønsted-Lowry), debe tener un par de electrones no compartido para enlazar al protón, por ejemplo, el NH_3. Mediante las estructuras de Lewis podemos escribir la reacción entre H^+ y NH_3 de la siguiente forma:

$$H^+ + :N(H)(H)-H \longrightarrow \left[H-N(H)(H)-H\right]^+$$

G. N. Lewis fue el primero en observar este aspecto de las reacciones ácido-base. Propuso una definición de ácido y de base que hace énfasis en el par de electrones compartido. Un **ácido de Lewis** es un receptor de pares de electrones y una **base de Lewis** es un donador de pares de electrones.

Todas las bases que hemos estudiado hasta ahora, ya sea OH^-, H_2O, una amina o un anión, son donadoras de pares de electrones. Cualquier especie que es una base con la definición de Brønsted-Lowry (un receptor de protones) es también una base en la de Lewis (un donador de par de electrones). Sin embargo, en la teoría de Lewis, una base puede donar su

par de electrones a otra especie diferente de H^+. Por lo tanto, la definición de Lewis incrementa en gran medida el número de especies que se pueden considerar ácidas; en otras palabras, H^+ es un ácido de Lewis, pero no el único. Por ejemplo, la reacción entre NH_3 y BF_3 ocurre porque el BF_3 tiene un orbital vacío en su capa de valencia. (Sección 8.7) En consecuencia, es un receptor de pares de electrones (un ácido de Lewis) hacia el NH_3, el cual dona el par de electrones.

$$H_3N: + BF_3 \longrightarrow H_3N{-}BF_3$$

Base de Lewis — Ácido de Lewis

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué característica debe tener cualquier molécula o ion para actuar como una base de Lewis?

En este capítulo hemos destacado al agua como el disolvente y al protón como la fuente de las propiedades ácidas. En estos casos encontramos que la definición de Brønsted-Lowry de los ácidos y las bases es la más útil. De hecho, cuando hablamos de que una sustancia es ácida o básica, por lo general pensamos en disoluciones acuosas, y empleamos estos términos en el sentido de Arrhenius o de Brønsted-Lowry. La ventaja de la teoría de Lewis es que nos permite tratar con una amplia variedad de reacciones, incluso con aquellas que no implican la transferencia de protones, como las reacciones ácido-base. Para evitar confusión, a una sustancia como el BF_3 pocas veces se le llama ácido, a menos que el contexto deje en claro que usamos la palabra en el sentido de la definición de Lewis. En cambio, las sustancias que funcionan como receptores de pares de electrones se definen de manera explícita como “ácidos de Lewis”.

Los ácidos de Lewis incluyen moléculas que, como el BF_3, tienen un octeto incompleto de electrones. Además, muchos cationes sencillos pueden funcionar como ácidos de Lewis. Por ejemplo, el Fe^{3+} interactúa fuertemente con iones cianuro para formar el ion ferricianuro:

$$Fe^{3+} + 6[:C{\equiv}N:]^- \longrightarrow [Fe(C{\equiv}N:)_6]^{3-}$$

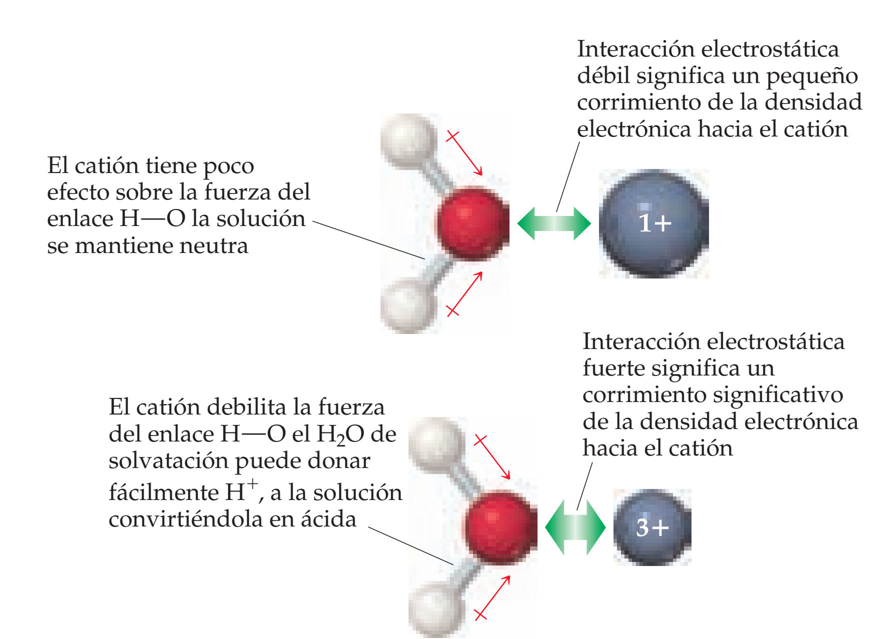
El ion Fe^{3+} tiene orbitales vacíos que aceptan pares de electrones donados por los iones cianuro. (Aprenderemos más en el capítulo 23 acerca de qué orbitales utiliza el ion Fe^{3+}). El ion metálico presenta también una carga alta, lo que contribuye a la interacción con los iones CN^-.

Algunos compuestos con enlaces múltiples pueden comportarse como ácidos de Lewis. Por ejemplo, la reacción del dióxido de carbono con agua para formar ácido carbónico (H_2CO_3) se puede representar como el ataque de una molécula de agua al CO_2, en el cual el agua actúa como un donador del par de electrones y el CO_2 como un receptor del par de electrones:

$$H_2\ddot{O}: + O{=}C{=}O \longrightarrow H{-}\ddot{O}^{+}(H){-}C(O^-){=}O \longrightarrow H{-}\ddot{O}{-}C(O{-}H){=}O$$

Un par de electrones de uno de los enlaces dobles carbono-oxígeno se mueve hacia el oxígeno, dejando un orbital vacante en el carbono, lo que significa que el carbono está en condiciones de aceptar un par de electrones donado por el H_2O. El producto inicial ácido-base formado se reacomoda mediante la transferencia de un protón del oxígeno del agua a un oxígeno del dióxido de carbono, formando ácido carbónico.

Los cationes hidratados que encontramos en la sección 16.9, como $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ en la figura 16.16, se forman a través de la reacción entre el catión que actúa como un ácido de Lewis y las moléculas de agua que actúan como bases de Lewis. Cuando una molécula de agua interactúa con el ion metálico cargado positivamente, la densidad electrónica se extrae del oxígeno (▶ **FIGURA 16.19**). Este flujo de densidad de electrones hace que el enlace O—H sea más polarizado; como resultado, las moléculas de agua unidas al ion metálico son más ácidas que las del volumen de disolvente. Este efecto se hace más pronunciado a medida que la carga del catión aumenta, lo que explica por qué los cationes 3+ son mucho más ácidos que los cationes con cargas pequeñas.



◀ **FIGURA 16.19 La acidez de un catión hidratado depende de la carga del catión.**

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO Conjunción de conceptos

El ácido fosforoso (H_3PO_3) tiene la siguiente estructura de Lewis.

```
       H
       |
  :Ö—P—Ö—H
   ··     ··
       |
      :O—H
       ··
```

a) Explique por qué el H_3PO_3 es diprótico y no triprótico. ***b***) Una muestra de 25.0 mL de una disolución de H_3PO_3 titulada con 0.102 *M* de NaOH requiere 23.3 mL de NaOH para neutralizar ambos protones ácidos. ¿Cuál es la molaridad de la disolución de H_3PO_3? ***c***) La disolución original del inciso *b*) tiene un pH de 1.59. Calcule el porcentaje de ionización y K_{a1} para H_3PO_3, suponiendo que $K_{a1} \gg K_{a2}$. ***d***) ¿Cómo se compara de manera cualitativa la presión osmótica de una disolución de HCl 0.050 *M* con la de una disolución de H_3PO_3 0.050 *M*? Explique su respuesta.

SOLUCIÓN

Utilizaremos lo aprendido acerca de la estructura molecular y su efecto sobre el comportamiento ácido para responder el inciso *a*). Luego utilizaremos la estequiometría y la relación entre pH y $[H^+]$ para contestar los incisos *b*) y *c*). Por último, consideraremos el porcentaje de ionización con la finalidad de comparar la presión osmótica de las dos disoluciones del inciso *d*).

a) Los ácidos tienen enlaces polares . A partir de la figura 8.7 vemos que la electronegatividad de H es 2.1 y que la de P también es 2.1. Debido a que los dos elementos tienen la misma electronegatividad, el enlace H—P es no polar. (Sección 8.4) De esta manera, este H no puede ser ácido. Sin embargo, los otros dos átomos de H están enlazados al O, el cual tiene una electronegatividad de 3.5. Por lo tanto, los enlaces H—O son polares, donde el H tiene una carga parcial positiva. Estos dos átomos de H son, en consecuencia, ácidos.

b) La ecuación química para la reacción de neutralización es

$$H_3PO_3(ac) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Na_2HPO_3(ac) + 2\,H_2O(l)$$

A partir de la definición de molaridad, $M = \text{mol/L}$, vemos que moles $= M \times$ L. (Sección 4.5) Así, el número de moles de NaOH agregados a la disolución es

$$(0.0233\ \text{L})(0.102\ \text{mol/L}) = 2.38 \times 10^{-3}\ \text{mol NaOH}$$

La ecuación balanceada indica que se consumen 2 moles de NaOH por cada mol de H_3PO_3. De esta manera, el número de moles de H_3PO_3 en la muestra es

$$(2.38 \times 10^{-3}\ \text{mol NaOH})\left(\frac{1\ \text{mol}\ H_3PO_3}{2\ \text{mol NaOH}}\right) = 1.19 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ H_3PO_3$$

Por consiguiente, la concentración de la disolución de H_3PO_3 es igual a $(1.19 \times 10^{-3}\ \text{mol})/(0.0250\ \text{L}) = 0.0476\ M$.

c) A partir del pH de la disolución, 1.59, podemos calcular $[H^+]$ en el equilibrio.

$$[H^+] = \text{antilog}(-1.59) = 10^{-1.59} = 0.026\ M \text{ (dos cifras significativas)}$$

Debido a que $K_{a1} \gg K_{a2}$, la gran mayoría de los iones en la disolución son de la primera etapa de ionización del ácido.

$$H_3PO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + H_2PO_3^-(ac)$$

Como se forma un ion $H_2PO_3^-$ por cada ion H^+ formado, las concentraciones de equilibrio de H^+ y de $H_2PO_3^-$ son iguales: $[H^+ = [H_2PO_3^-] = 0.026\ M$. La concentración de equilibrio del H_3PO_3 es igual a la concentración inicial menos la cantidad que se ioniza para formar H^+ y $H_2PO_3^-$: $[H_3PO_3] = 0.0476\ M - 0.026\ M = 0.022\ M$ (dos cifras significativas). Estos resultados se tabulan de la siguiente manera:

	$H_3PO_3(ac)$	$\rightleftharpoons$ $H^+(ac)$	+ $H_2PO_3^-(ac)$
Inicial	0.0476 M	0	0
Cambio	$-0.026\ M$	$+0.026\ M$	$+0.026\ M$
Equilibrio	0.022 M	0.026 M	0.026 M

El porcentaje de ionización es

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{[H^+]_{\text{equilibrio}}}{[H_3PO_3]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{0.026\ M}{0.0476\ M} \times 100\% = 55\%$$

La primera constante de disociación ácida es

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_3^-]}{[H_3PO_3]} = \frac{(0.026)(0.026)}{0.022} = 0.031$$

d) La presión osmótica es una propiedad coligativa y depende de la concentración total de partículas en la disolución. (Sección 13.5) Debido a que HCl es un ácido fuerte, una disolución 0.050 M contendrá $H^+(ac)$ 0.050 M y 0.050 M de $Cl^-(ac)$, o un total de 0.100 moles/L de partículas. Debido a que el H_3PO_3 es un ácido débil, se ioniza en menor magnitud que el HCl y, por lo tanto, existen menos partículas en la disolución de H_3PO_3. Como resultado, la disolución de H_3PO_3 tendrá la presión osmótica más baja.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

SECCIÓN 16.1 Los ácidos y las bases se identificaron por primera vez a partir de las propiedades de sus disoluciones acuosas. Por ejemplo, los ácidos convierten en rojo al tornasol, mientras que las bases lo vuelven azul. Arrhenius identificó que las propiedades de las disoluciones ácidas se deben a los iones $H^+(ac)$ y las de las disoluciones básicas se deben a los iones $OH^-(ac)$.

SECCIÓN 16.2 El concepto de Brønsted-Lowry de los ácidos y de las bases es más general que el concepto de Arrhenius y hace énfasis en la transferencia de un protón (H^+) desde un ácido hacia una base. El ion H^+, que es solamente un protón sin electrones de valencia circundantes, tiene un fuerte enlace con el agua. Por esta razón, con frecuencia el **ion hidronio**, $H_3O^+(ac)$, se utiliza para representar la forma predominante de H^+ en agua, en lugar del más sencillo $H^+(ac)$.

Un **ácido de Brønsted-Lowry** es una sustancia que dona un protón a otra sustancia; una **base de Brønsted-Lowry** es una sustancia que acepta un protón de otra sustancia. El agua es una sustancia **anfótera**, puesto que puede funcionar ya sea como un ácido o como una base de Brønsted-Lowry, dependiendo de la sustancia con la cual reaccione.

La **base conjugada** de un ácido de Brønsted-Lowry es la especie que permanece cuando se elimina un protón del ácido. El **ácido conjugado** de una base de Brønsted-Lowry es la especie formada mediante la adición de un protón a la base. Juntos, un ácido y su base conjugada (o una base y su ácido conjugado), se conocen como **par conjugado ácido-base**.

Las fuerzas ácido-base de los pares conjugados ácido-base están relacionadas. Cuanto más fuerte sea el ácido, más débil es su base conjugada; cuanto más débil sea un ácido, más fuerte es su base conjugada. En cada reacción ácido-base, la posición del equilibrio favorece la transferencia del protón del ácido más fuerte a la base más fuerte.

SECCIÓN 16.3 El agua se ioniza en una proporción baja y forma $H^+(ac)$ y $OH^-(ac)$. La magnitud de esta **autoionización** se expresa mediante la **constante del producto iónico** del agua: $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ (25°C). Esta relación describe tanto al agua pura como a las disoluciones acuosas. La expresión K_w indica que el producto de $[H^+]$ y $[OH^-]$ es una constante. Así, mientras $[H^+]$ aumenta, $[OH^-]$ disminuye. Las disoluciones ácidas son aquellas que contienen más $H^+(ac)$ que $OH^-(ac)$, mientras que las disoluciones básicas contienen más $OH^-(ac)$ que $H^+(ac)$.

SECCIÓN 16.4 La concentración de $H^+(ac)$ se expresa en términos de **pH:** $pH = -\log[H^+]$. A 25 °C el pH de una disolución neutra es 7.00, mientras que el pH de una disolución ácida está por debajo de 7.00, y el pH de una disolución básica está por arriba de 7.00. La notación pX se utiliza también para representar el logaritmo negativo de otras cantidades pequeñas, como en pOH y en pK_w. El pH de una disolución se mide con un pHmetro o se estima mediante el uso de indicadores ácido-base.

SECCIÓN 16.5 Los ácidos fuertes son electrolitos fuertes que se ionizan por completo en una disolución acuosa. Los ácidos fuertes comunes son: HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$ y H_2SO_4. Las bases conjugadas de los ácidos fuertes tienen una basicidad insignificante.

Las bases fuertes comunes son los hidróxidos iónicos de metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos pesados.

SECCIÓN 16.6 Los ácidos débiles son electrolitos débiles; solo existen algunas moléculas en forma ionizada en una disolución. El grado de ionización se expresa mediante la **constante de disociación ácida**, K_a, la cual es la constante de equilibrio para la reacción $HA(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + A^-(ac)$ la que también se escribe como

$HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$. Cuanto más grande es el valor de K_a, más fuerte será el ácido. Para disoluciones con la misma concentración, un ácido más fuerte tiene también un mayor **porcentaje de ionización**. La concentración de un ácido débil y el valor de K_a permiten calcular el pH de una disolución.

Los **ácidos polipróticos**, como el H_2SO_3, tienen más de un protón ionizable. Estos ácidos tienen constantes de disociación ácida que disminuyen en magnitud en el orden de $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$. Debido a que casi todo el $H^+(ac)$ en una disolución de un ácido poliprótico proviene de la primera etapa de disociación, por lo general, el pH se estima de manera satisfactoria considerando solo K_{a1}.

SECCIÓN 16.7 Las bases débiles incluyen NH_3, las **aminas** y los aniones de los ácidos débiles. El grado en el cual una base débil reacciona con agua para generar el ácido conjugado correspondiente y OH^- se mide mediante la **constante de disociación básica**, K_b. Esta es la constante de equilibrio para la reacción $B(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(ac) + OH^-(ac)$ donde B es la base.

SECCIÓN 16.8 La relación entre la fuerza de un ácido y la fuerza de su base conjugada se expresa de manera cuantitativa mediante la ecuación $K_a \times K_b = K_w$, donde K_a y K_b son las constantes de disociación para los pares conjugados ácido-base.

SECCIÓN 16.9 Las propiedades ácido-base de las sales son atribuibles al comportamiento de sus cationes y aniones respectivos. A la reacción de los iones con agua, que da como resultado el cambio del pH, se le llama **hidrólisis**. Los cationes de los metales alcalinos y alcalinotérreos, así como los aniones de ácidos fuertes, como Cl^-, Br^-, I^- y NO_3^-, no experimentan hidrólisis. Actúan siempre como iones espectadores en la química ácido-base.

SECCIÓN 16.10 La tendencia de una sustancia a mostrar características ácidas o básicas en agua se correlaciona con su estructura química. Un carácter ácido requiere la presencia de un enlace H—X altamente polar. También se favorece la acidez cuando el enlace H—X es débil y cuando el ion X^- es muy estable.

En los **oxiácidos** con el mismo número de grupos OH y el mismo número de átomos de O, la fuerza ácida se incrementa al aumentar la electronegatividad del átomo central. Para los oxiácidos con el mismo átomo central, la fuerza ácida se incrementa al aumentar el número de átomos de oxígeno unidos al átomo central. Las estructuras de los **ácidos carboxílicos**, los cuales son ácidos orgánicos que contienen el grupo COOH, son la clase más importante de los ácidos orgánicos. La presencia de enlaces pi deslocalizados en la base conjugada es parcialmente responsable de la acidez de estos compuestos.

SECCIÓN 16.11 El concepto de Lewis de los ácidos y las bases pone énfasis en el par de electrones compartido y no en los protones. Un **ácido de Lewis** es un receptor de pares de electrones y una **base de Lewis** es un donador de pares de electrones. El concepto de Lewis es más general que el de Brønsted-Lowry debido a que es aplicable a casos en los cuales el ácido es alguna sustancia diferente de H^+.

HABILIDADES CLAVE

- Definir e identificar los ácidos y las bases de Arrhenius. (Sección 16.1)
- Comprender la naturaleza de los protones hidratados que se representan como $H^+(ac)$ o $H_3O^+(ac)$. (Sección 16.2)
- Definir e identificar los ácidos y las bases de Brønsted-Lowry, e identificar los pares conjugados ácido-base. (Sección 16.2)
- Relacionar la fuerza de un ácido con la fuerza de su base conjugada. (Sección 16.2)
- Comprender cómo la posición de equilibrio de una reacción de transferencia de protones relaciona las fuerzas de los ácidos y las bases implicadas. (Sección 16.3)
- Describir la autoionización del agua y comprender cómo están relacionadas $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$. (Sección 16.3)
- Calcular el pH de una disolución dada $[H_3O^+]$ o $[OH^-]$. (Sección 16.4)
- Calcular el pH de un ácido fuerte o una base fuerte dada su concentración. (Sección 16.5)
- Calcular K_a o K_b para un ácido débil o una base débil dada su concentración y el pH de la disolución. (Secciones 16.6 y 16.7)
- Calcular el pH de un ácido débil o una base débil o su porcentaje de ionización dada su concentración y K_a o K_b. (Secciones 16.6 y 16.7)
- Calcular K_b para una base débil dada la K_a de su ácido conjugado y, de manera similar, calcular K_a a partir de K_b. (Sección 16.8)
- Predecir si una disolución acuosa de una sal será ácida, básica o neutra. (Sección 16.9)
- Predecir la fuerza relativa de una serie de ácidos a partir de sus estructuras moleculares. (Sección 16.10)
- Definir e identificar los ácidos y las bases de Lewis. (Sección 16.11)

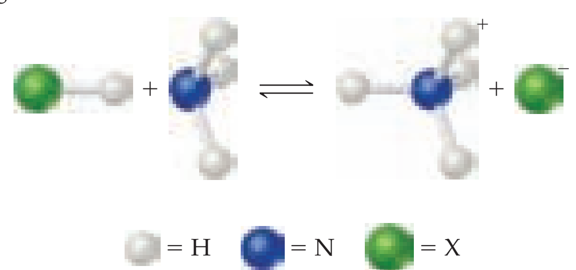
ECUACIONES CLAVE

- $K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ [16.16] El producto iónico del agua a 25 °C
- $pH = -\log[H^+]$ [16.17] Definición del pH
- $pOH = -\log[OH^-]$ [16.18] Definición de pOH
- $pH + pOH = 14.00$ [16.20] Relación entre pH y pOH
- $K_a = \dfrac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ o $K_a = \dfrac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ [16.25] La constante de disociación ácida para un ácido débil, HA
- $\text{Porcentaje de ionización} = \dfrac{[H^+]_{equilibrio}}{[HA]_{inicial}} \times 100\%$ [16.27] Porcentaje de ionización de un ácido débil
- $K_b = \dfrac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ [16.34] Constante de disociación básica de una base débil, B
- $K_a \times K_b = K_w$ [16.40] Relación entre las constantes de disociación ácida y básica de un par conjugado ácido-base

EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

16.1 ***a***) Identifique el ácido y la base de Brønsted-Lowry de la siguiente reacción:

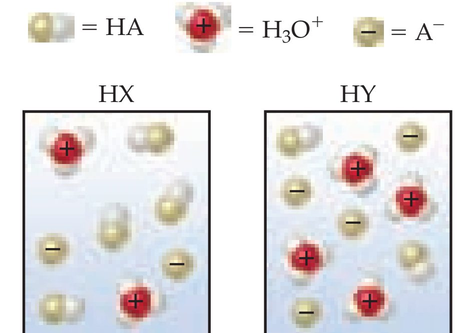


b) Identifique el ácido y la base de Lewis en la reacción. [Secciones 16.2 y 16.11]

16.2 Los siguientes diagramas representan disoluciones acuosas de dos ácidos monopróticos, HA(A = X o Y). Se omitieron las moléculas de agua para mayor claridad. ***a***) ¿Cuál es el ácido más fuerte, HX o HY? ***b***) ¿Cuál es la base más fuerte, X^- o Y^-? ***c***) Si mezcla concentraciones iguales de HX y NaY, ¿el equilibrio

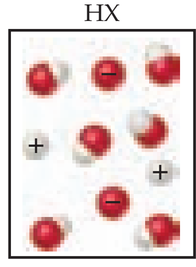
$$HX(ac) + Y^-(ac) \rightleftharpoons HY(ac) + X^-(ac)$$

se desplazará primordialmente a la derecha ($K_c > 1$) o a la izquierda ($K_c < 1$)? [Sección 16. 2]

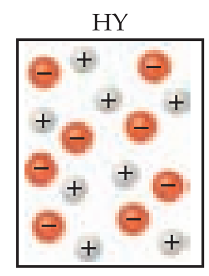


16.3 Los siguientes diagramas representan disoluciones acuosas de tres ácidos, HX, HY y HZ. Para mayor claridad se omitieron las moléculas de agua y el protón hidratado se representa como H^+ en vez de H_3O^+. ***a***) ¿Cuál de los ácidos es un ácido fuerte? Explique su respuesta. ***b***) ¿Qué ácido tendría la constante de disociación ácida, K_a, más pequeña? ***c***) ¿Qué disolución tendría el pH más alto? [Secciones 16.5 y 16.6]

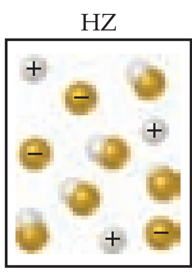
HX



HY



HZ



16.4 ¿En cuál de los siguientes casos es más válida la aproximación de que la concentración de equilibrio de $H^+(ac)$ es pequeña en relación con la concentración inicial de HA? ***a***) [HA] inicial = 0.100 *M* y $K_a = 1.0 \times 10^{-6}$, ***b***) [HA] inicial = 0.100 *M* y $K_a = 1.0 \times 10^{-4}$, ***c***) [HA] inicial = 0.100 *M* y $K_a = 1.0 \times 10^{-6}$? [Sección 16.6]

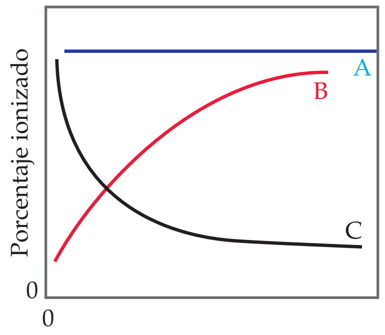
16.5 Se ha agregado el indicador naranja de metilo a cada una de estas disoluciones. Con base en los colores, clasifique cada enunciado como verdadero o falso:

a) El pH de la disolución A es definitivamente menor que 7.00.
b) El pH de la disolución B es definitivamente mayor que 7.00.
c) El pH de la disolución B es mayor que el de la disolución A.
[Sección 16.4]

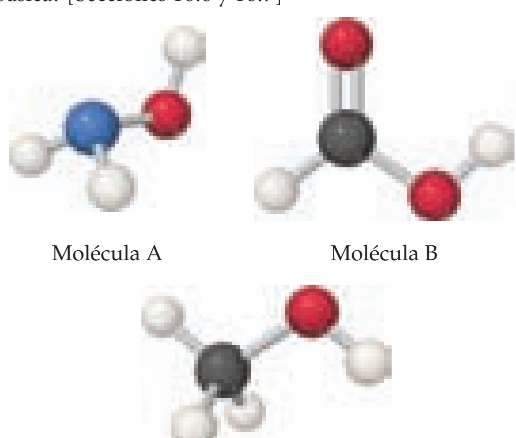


Solución A Solución B

16.6 ***a***) ¿Cuál de estas tres líneas representa el efecto de la concentración sobre el porcentaje de ionización de un ácido débil? ***b***) Explique en términos cualitativos por qué la curva que eligió tiene esa forma. [Sección 16.6]



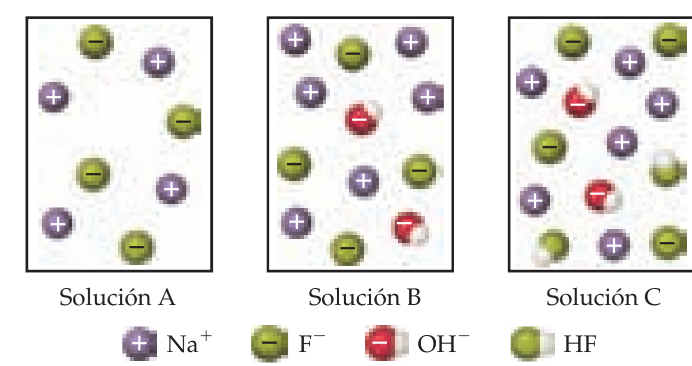
16.7 Cada una de las tres moléculas que aquí se muestran contiene un grupo OH, pero una actúa como una base, una como un ácido y la tercera no es ácido ni base. ***a***) ¿Cuál actúa como base? ¿Por qué solamente esta molécula actúa así? ***b***) ¿Cuál actúa como ácido? ***c***) ¿Por qué la molécula restante no es ácida ni básica? [Secciones 16.6 y 16.7]



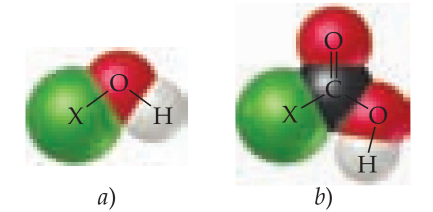
Molécula A Molécula B

Molécula C

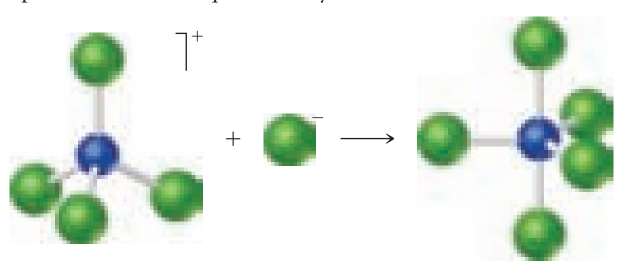
16.8 ¿Cuál de los siguientes diagramas representa mejor una disolución acuosa de NaF? Las moléculas de agua no se muestran por claridad. ¿Esta solución será ácida, neutra o básica? [Sección 16.9]



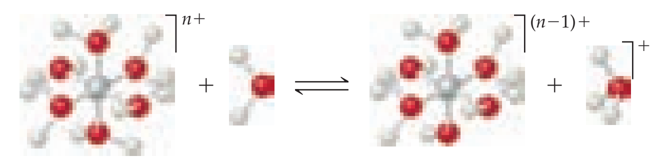
16.9 Considere los modelos moleculares que se muestran a continuación, donde X representa un átomo de halógeno. ***a***) Si X es el mismo átomo en ambas moléculas, ¿cuál será más ácida? ***b***) ¿La acidez de cada molécula aumenta o disminuye conforme se incrementa la electronegatividad de los átomos X? [Sección 16.10]



16.10 ***a***) El siguiente diagrama representa la reacción de PCl_4^+ con Cl^-. Represente las estructuras de Lewis para los reactivos y los productos, e identifique el ácido y la base de Lewis de la reacción.



b) La siguiente reacción representa un catión hidratado que pierde un protón. ¿De qué manera cambia la constante de equilibrio de la reacción al aumentar la carga del catión? [Secciones 16.9 y 16.11]



ÁCIDOS Y BASES DE ARRHENIUS Y BRØNSTED-LOWRY (secciones 16.1 y 16.2)

16.11 Aunque el HCl y el H_2SO_4 tienen propiedades muy diferentes como sustancias puras, sus disoluciones acuosas tienen muchas en común. Mencione algunas propiedades generales de estas disoluciones y explique su comportamiento habitual en términos de las especies presentes.

16.12 Aunque el NaOH y el NH_3 puros tienen propiedades muy diferentes, sus disoluciones acuosas tienen muchas características en común. Mencione algunas propiedades generales de estas disoluciones y explique su comportamiento habitual en términos de las especies presentes.

16.13 ***a***) ¿Cuál es la diferencia entre las definiciones de Arrhenius y Brønsted-Lowry con respecto a un ácido? ***b***) El $NH_3(g)$ y el $HCl(g)$ reaccionan para formar el sólido iónico $NH_4Cl(s)$. ¿Cuál sustancia es el ácido de Brønsted-Lowry en la reacción? ¿Cuál es la base de Brønsted-Lowry?

16.14 ***a***) ¿Cuál es la diferencia entre las definiciones de Arrhenius y de Brønsted-Lowry con respecto a una base? ***b***) Puede una sustancia comportarse como una base de Arrhenius si no contiene un grupo OH. Explique su respuesta.

16.15 ***a***) Escriba la base conjugada de los siguientes ácidos de Brønsted-Lowry: **i.** HIO_3, **ii.** NH_4^+. ***b***) Escriba el ácido conjugado de las siguientes bases de Brønsted-Lowry: **i.** O^{2-}, **ii.** $H_2PO_4^-$.

16.16 ***a***) Escriba la base conjugada de los siguientes ácidos de Brønsted-Lowry: **i.** HCOOH, **ii.** HPO_4^{2-}. ***b***) Escriba el ácido conjugado de las siguientes bases de Brønsted-Lowry: **i.** SO_4^{2-}, **ii.** CH_3NH_2.

16.17 Designe el ácido y la base de Brønsted-Lowry del lado izquierdo de cada una de las siguientes ecuaciones, y designe también el ácido y la base conjugados del lado derecho:

a) $NH_4^+(ac) + CN^-(ac) \rightleftharpoons HCN(ac) + NH_3(ac)$

b) $(CH_3)_3N(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+(ac) + OH^-(ac)$

c) $HCOOH(ac) + PO_4^{3-}(ac) \rightleftharpoons HCOO^-(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$

16.18 Designe el ácido y la base de Brønsted-Lowry del lado izquierdo de cada ecuación, y designe también el ácido y la base conjugados del lado derecho.

a) $HBrO(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + BrO^-(ac)$

b) $HSO_4^-(ac) + HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(ac) + H_2CO_3(ac)$

c) $HSO_3^-(ac) + H_3O^+(ac) \rightleftharpoons H_2SO_3(ac) + H_2O(l)$

16.19 ***a***) El ion hidrogenoxalato ($HC_2O_4^-$) es un anfótero. Escriba una ecuación química balanceada que muestre la manera en que actúa como un ácido hacia el agua y otra que muestre su actuación como base hacia el agua. ***b***) ¿Cuál es el ácido conjugado de $HC_2O_4^-$? ¿Cuál es la base conjugada?

16.20 ***a***) Escriba una ecuación para la reacción en la cual $H_2C_6H_7O_5^-(ac)$ actúa como una base en $H_2O(l)$. ***b***) Escriba una ecuación para la reacción en la cual $H_2C_6H_7O_5^-(ac)$ actúa como un ácido en $H_2O(l)$. ***c***) ¿Cuál es el ácido conjugado de $H_2C_6H_7O_5^-(ac)$? ¿Cuál es su base conjugada?

16.21 Identifique cada una de las siguientes opciones como base fuerte, base débil o especie con basicidad insignificante. En cada caso escriba la fórmula de su ácido conjugado e indique si este es un ácido fuerte, un ácido débil o una especie con acidez insignificante: ***a***) CH_3COO^-, ***b***) $HC0_3^-$, ***c***) O^{2-}, ***d***) Cl^- ***e***) NH_3.

16.22 Clasifique cada uno de los siguientes compuestos como ácido fuerte, ácido débil o especie con acidez insignificante. Para cada uno escriba la fórmula de su base conjugada e indique si es una base fuerte, una base débil o una especie con basicidad insignificante. ***a***) HCOOH, ***b***) H_2, ***c***) CH_4, ***d***) HF, ***e***) NH_4^+.

16.23 ***a***) ¿Cuál de los siguientes es el ácido de Brønsted-Lowry más fuerte, HBrO o HBr? ***b***) ¿Cuál es la base de Brønsted-Lowry más fuerte, F^- o Cl^-? Explique brevemente sus elecciones.

16.24 ***a***) ¿Cuál de los siguientes es el ácido de Brønsted-Lowry más fuerte, $HClO_3$ o $HClO_2$? ***b***) ¿Cuál es la base de Brønsted-Lowry más fuerte, HS^- o HSO_4^-? Explique brevemente sus elecciones.

16.25 Prediga los productos de las siguientes reacciones ácido-base e indique si el equilibrio se desplaza hacia la derecha o hacia la izquierda de la ecuación:

a) $O^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons$

b) $CH_3COOH(ac) + HS^-(ac) \rightleftharpoons$

c) $NO_2^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons$

16.26 Prediga los productos de las siguientes reacciones ácido-base e indique si el equilibrio se desplaza hacia la derecha o hacia la izquierda de la ecuación:

a) $NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons$

b) $CH_3COO^-(ac) + H_3O^+(ac) \rightleftharpoons$

c) $HCO_3^-(ac) + F^-(ac) \rightleftharpoons$

LA AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA (sección 16.3)

16.27 Si una disolución neutra de agua, con un pH = 7.00, se calienta a 50 °C, el pH disminuye a 6.63. ¿Esto significa que la concentración de $[H^+]$ es mayor que la concentración de $[OH^-]$? Explique su respuesta.

16.28 ***a***) Escriba la ecuación química que ilustre la autoionización del agua. ***b***) Escriba la expresión para la constante del producto iónico del agua, K_w. ¿Por qué $[H_2O]$ está ausente en la expresión? ***c***) Una disolución se describe como básica. ¿Qué significa esta afirmación?

16.29 Calcule $[H^+]$ para cada una de las siguientes disoluciones e indique si la disolución es ácida, básica o neutra: ***a***) $[OH^-] = 0.00045\ M$; ***b***) $[OH^-] = 8.8 \times 10^{-9}\ M$; ***c***) una disolución en la cual $[OH^-]$ es 100 veces más grande que $[H^+]$.

16.30 Calcule $[OH^-]$ para cada una de las siguientes disoluciones e indique si es una disolución ácida, básica o neutra: ***a***) $[H^+] = 0.0505\ M$; ***b***) $[H^+] = 2.5 \times 10^{-10}\ M$; ***c***) una disolución en la cual $[H^+]$ es 1000 veces más grande que $[OH^-]$.

16.31 En el punto de congelación del agua (0 °C), $K_w = 1.2 \times 10^{-15}$. Calcule $[H^+]$ y $[OH^-]$ para una disolución neutra a esta temperatura.

16.32 El óxido de deuterio (D_2O, donde D es el deuterio, el isótopo de hidrógeno-2) tiene una constante de producto iónico, K_w, de 8.9×10^{-16} a 20 °C. Calcule $[D^+]$ y $[OD^-]$ para D_2O puro (neutro) a esta temperatura.

LA ESCALA DE pH (sección 16.4)

16.33 ¿Cuál es el factor en el que cambia $[H^+]$ por un cambio del pH de ***a***) 2.00 unidades, ***b***) 0.50 unidades?

16.34 Considere dos disoluciones: A y B. $[H^+]$ en una disolución A es 250 veces mayor que en una disolución B. ¿Cuál es la diferencia en los valores de pH de las dos soluciones?

16.35 ***a***) Si se agrega NaOH al agua, ¿cómo cambia $[H^+]$? ¿Cómo cambia el pH? ***b***) Utilice los valores de pH de la figura 16.5 para estimar el pH de una disolución con $[H^+] = 0.0006\ M$. ¿Es una disolución ácida o básica? ***c***) Si el pH de una disolución es 5.2, primero estime y luego calcule las concentraciones molares de $H^+(ac)$ y $OH^-(ac)$ en la disolución.

16.36 ***a***) Si se agrega HNO_3 al agua, ¿cómo cambia $[OH^-]$? ¿Cómo cambia el pH? ***b***) Utilice los valores de pH de la figura 16.5 para estimar el pH de una disolución con $[OH^-] = 0.014\ M$. ¿Es una disolución ácida o básica? ***c***) Si el pH = 6.6, primero estime y luego calcule las concentraciones molares de $H^+(ac)$ y $OH^-(ac)$ en la disolución.

16.37 Complete la siguiente tabla mediante el cálculo de las entradas faltantes e indique si la disolución es ácida o básica.

$[H^+]$	OH^- (*ac*)	pH	pOH	¿Ácida o básica?
$7.5 \times 10^{-3}\ M$				
	$3.6 \times 10^{-10}\ M$			
		8.25		
			5.70	

16.38 Complete la siguiente tabla mediante el cálculo de las entradas faltantes. En cada caso, indique si la disolución es ácida o básica.

pH	pOH	$[H^+]$	$[OH^-]$	¿Ácida o básica?
5.25				
	2.02			
		$4.4 \times 10^{-10}\ M$		
			$8.5 \times 10^{-2}\ M$	

16.39 El pH promedio de la sangre arterial normal es de 7.40. A la temperatura normal del cuerpo (37 °C), $K_w = 2.4 \times 10^{-14}$. Calcule $[H^+]$, $[OH^-]$ y pOH de la sangre a esta temperatura.

16.40 El dióxido de carbono se disuelve en la atmósfera en las gotas de lluvia para producir ácido carbónico (H_2CO_3), lo que provoca que el pH de la lluvia limpia y sin contaminación tenga un intervalo de 5.2 a 5.6. ¿Cuáles son los intervalos de $[H^+]$ y $[OH^-]$ de las gotas de lluvia?

ÁCIDOS Y BASES FUERTES (sección 16.5)

16.41 ***a***) ¿Qué es un ácido fuerte? ***b***) Una disolución está identificada como HCl 0.500 *M*. ¿Cuál es su $[H^+]$? ***c***) ¿Cuáles de los siguientes son ácidos fuertes: HF, HCl, HBr, HI?

16.42 ***a***) ¿Qué es una base fuerte? ***b***) Una disolución está identificada como $Sr(OH)_2$ 0.035 *M*. ¿Cuál es $[OH^-]$ para la disolución? ***c***) ¿Es cierto o falso el siguiente enunciado? Debido a que el $Mg(OH)_2$ no es muy soluble, no puede ser una base fuerte. Explique su respuesta.

16.43 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones de ácidos fuertes: ***a***) HBr 8.5×10^{-3} *M*, ***b***) 1.52 g de HNO_3 en 575 mL de disolución, ***c***) 5.00 mL de 0.250 *M* de $HClO_4$ diluidos en 50.0 mL, ***d***) una disolución formada por la mezcla de 10.0 mL de HBr 0.100 *M* con 20.0 mL de 0.200 *M* de HCl.

16.44 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones de ácidos fuertes: ***a***) HNO_3 0.0167 *M*, ***b***) 0.225 g de $HClO_3$ en 2.00 L de disolución, ***c***) 15.00 mL de HCl 1.00 *M* diluidos a 0.500 L, ***d***) una mezcla formada por la adición de 50.0 mL de HCl 0.020 *M* a 125 mL de HI 0.010 *M*.

16.45 Calcule $[OH^-]$ y el pH para ***a***) $Sr(OH)_2$ 1.5×10^{-3} *M*, ***b***) 2.250 g de LiOH en 250.0 mL de disolución, ***c***) 1.00 mL de NaOH 0.175 *M* diluido a 2.00 L, ***d***) una disolución formada por la adición de 5.00 mL de KOH 0.105 *M* a 15.0 mL de 9.5×10^{-2} *M* de $Ca(OH)_2$.

16.46 Calcule $[OH^-]$ y el pH para cada una de las siguientes disoluciones de bases fuertes: ***a***) de KOH 0.182 *M*, ***b***) 3.165 g de KOH en 500.0 mL de disolución, ***c***) 10.0 mL de $Ca(OH)_2$ 0.0105 *M* diluidos a 500.0 mL, ***d***) una disolución formada por la mezcla de 20.0 mL de $Ba(OH)_2$ 0.015 *M* con 40.0 mL de NaOH 8.2×10^{-3} *M*.

16.47 Calcule la concentración de una disolución acuosa de NaOH que tiene un pH de 11.50.

16.48 Calcule la concentración de una disolución acuosa de $Ca(OH)_2$ que tiene un pH de 10.05.

ÁCIDOS DÉBILES (sección 16.6)

16.49 Escriba la ecuación química y la expresión de K_a para la ionización de cada uno de los siguientes ácidos en disolución acuosa. Muestre primero la reacción con $H^+(ac)$ como un producto y luego con el ion hidronio: ***a***) $HBrO_2$, ***b***) C_2H_5COOH.

16.50 Escriba la ecuación química y la expresión de K_a para la disociación ácida de cada uno de los siguientes ácidos en disolución acuosa. Muestre primero la reacción con $H^+(ac)$ como un producto y luego con el ion hidronio: ***a***) C_6H_5COOH, ***b***) HCO_3^-.

16.51 El ácido láctico ($CH_3CH(OH)COOH$) tiene un hidrógeno ácido. Una disolución de ácido láctico 0.10 *M* tiene un pH de 2.44. Calcule K_a.

16.52 El ácido fenilacético ($C_6H_5CH_2COOH$) es una de las sustancias que se acumula en la sangre de las personas con fenilcetonuria, un desorden hereditario que puede provocar retraso mental o incluso la muerte. Una disolución de $C_6H_5CH_2COOH$ 0.085 *M* tiene un pH de 2.68. Calcule el valor de K_a para este ácido.

16.53 Una disolución de ácido cloroacético ($ClCH_2COOH$) 0.100 *M* está ionizada 11.0%. Utilizando esta información, calcule $[ClCH_2COO^-]$, $[H^+]$, $[ClCH_2COOH]$ y K_a para el ácido cloroacético.

16.54 Una disolución 0.100 *M* de ácido bromoacético ($BrCH_2COOH$) está ionizada 13.2%. Calcule $[H^+]$, $[BrCH_2COO^-]$, $[BrCH_2COOH]$ y K_a para el ácido bromoacético.

16.55 Una muestra particular de vinagre tiene un pH de 2.90. Si el ácido acético es el único ácido que contiene el vinagre ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$), calcule su concentración de ácido acético.

16.56 Si una disolución de HF ($K_a = 6.8 \times 10^{-4}$) tiene un pH de 3.65, calcule la concentración de ácido fluorhídrico.

16.57 La constante de disociación ácida para el ácido benzoico (C_6H_5COOH) es 6.3×10^{-5}. Calcule las concentraciones de equilibrio de H_3O^+, $C_6H_5COO^-$ y C_6H_5COOH en la disolución, si la concentración inicial de C_6H_5COOH es 0.050 *M*.

16.58 La constante de disociación ácida para el ácido cloroso ($HClO_2$) es 1.1×10^{-2}. Calcule las concentraciones de H_3O^+, ClO_2^- y $HClO_2$ en equilibrio si la concentración inicial de $HClO_2$ es 0.0125 *M*.

16.59 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones (los valores de K_a y K_b están dados en el apéndice D): ***a***) ácido propiónico (C_2H_5COOH) 0.095 *M*, ***b***) ion hidrógeno cromato ($HCrO_4^-$) 0.100 *M*, ***c***) piridina (C_5H_5N) 0.120 *M*.

16.60 Determine el pH de cada una de las siguientes disoluciones (los valores de K_a y K_b están dados en el apéndice D): ***a***) ácido hipocloroso 0.095 *M*, ***b***) hidrazina 0.0085 *M*, ***c***) hidroxilamina 0.165 *M*.

16.61 La sacarina, un sustituto del azúcar, es un ácido débil con $pK_a = 2.32$ a 25 °C. Se ioniza en disolución acuosa de la siguiente manera:

$$HNC_7H_4SO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + NC_7H_4SO_3^-(ac)$$

¿Cuál es el pH de una disolución 0.10 *M* de esta sustancia?

16.62 El componente activo de la aspirina es el ácido acetilsalicílico ($HC_9H_7O_4$), un ácido monoprótico con $K_a = 3.3 \times 10^{-4}$ a 25 °C. ¿Cuál es el pH de una disolución que se obtiene mediante la disolución de dos tabletas de aspirina extrafuerte en 250 mL de agua? Cada una de las tabletas contiene 500 mg de ácido acetilsalicílico.

16.63 Calcule el porcentaje de ionización del ácido hidrazoico (HN_3) en disoluciones de cada una de las siguientes concentraciones (k_a aparece en el apéndice D): ***a***) 0.400 *M*, ***b***) 0.100 *M*, ***c***) 0.0400 *M*.

16.64 Calcule el porcentaje de ionización del ácido propiónico (C_2H_5COOH) en disolución de cada una de las siguientes concentraciones (K_a aparece en el apéndice D): ***a***) 0.250 *M*, ***b***) 0.0800 *M*, ***c***) 0.0200 *M*.

16.65 Demuestre que para un ácido débil, el porcentaje de ionización debe variar de acuerdo con el inverso de la raíz cuadrada de la concentración ácida.

16.66 Para disoluciones de un ácido débil, la gráfica del pH en función del logaritmo de la concentración del ácido inicial debe ser una línea recta. ¿Cuál es la magnitud de la pendiente de dicha recta?

16.67 El ácido cítrico que está presente en las frutas cítricas es un ácido triprótico (tabla 16.3). Calcule el pH de una disolución de ácido cítrico 0.040 *M*. Explique cualquier aproximación o suposición que realice en sus cálculos. ¿Es la concentración de ion citrato $(C_6H_5O_7)^{3-}$ igual a, menor que o mayor que la concentración del ion H^+?

16.68 El ácido tartárico se encuentra en muchas frutas, como las uvas, y es en parte responsable de la textura seca de ciertos vinos. Calcule el pH y la concentración del ion tartárico ($C_4H_4O_6^{2-}$) para una disolución de ácido tartárico 0.250 *M*, para los cuales las constantes de disociación ácida se presentan en la tabla 16.3. Explique cualquier aproximación o suposición que realice en sus cálculos.

BASES DÉBILES (sección 16.7)

16.69 Considere la base hidroxilamina, NH_2OH. ***a***) ¿Cuál es el ácido conjugado de la hidroxilamina? ***b***) Cuando actúa como una base, ¿qué átomo de hidroxilamina acepta un protón? ***c***) Hay dos átomos de hidroxilamina que tienen dos pares de electrones no compartidos que pueden actuar como receptores de protones. Use las estructuras de Lewis y las cargas formales (Sección 8.5) para explicar por qué uno de estos dos átomos es un receptor de protones mucho mejor que el otro.

16.70 El ion hipoclorito, ClO^-, actúa como una base débil, ***a***) ¿ClO^- es una base más fuerte o más débil que la hidroxilamina? ***b***) Cuando ClO^- actúa como una base, ¿cuál átomo, Cl u O, actúa como el receptor de protones? ***c***) ¿Se pueden utilizar cargas formales para explicar su respuesta al inciso *b*)?

16.71 Escriba la ecuación química y la expresión de K_b para la reacción de cada una de las siguientes bases en disolución acuosa: ***a***) dimetilamina, $(CH_3)_2NH$, ***b***) ion carbonato, CO_3^{2-}; ***c***) ion formiato, CHO_2^-.

16.72 Escriba la ecuación química y la expresión de K_b para la reacción de cada una de las siguientes bases con agua: ***a***) propilamina, $C_3H_7NH_2$; ***b***) ion monohidrogenofosfato, HPO_4^{2-}; ***c***) ion benzoato, $C_6H_5CO_2^-$.

16.73 Calcule la concentración molar de los iones OH^- en una disolución de etilamina 0.075 *M* ($C_2H_5NH_2$; $K_b = 6.4 \times 10^{-4}$). Calcule el pH de la disolución.

16.74 Calcule la concentración molar de iones OH^- en una disolución de ion hipobromito 0.724 *M* (BrO^-; $K_b = 4.0 \times 10^{-6}$). ¿Cuál es el pH de la disolución?

16.75 La efedrina, un estimulante del sistema nervioso central, se utiliza como descongestionante en los aerosoles nasales. Este compuesto es una base orgánica débil:

$$C_{10}H_{15}ON(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_{10}H_{15}ONH^+(ac) + OH^-(ac)$$

Una disolución de efedrina 0.035 *M* tiene un pH de 11.33. ***a***) ¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio de $C_{10}H_{15}ON$, $C_{10}H_{15}ONH^+$ y OH^-? ***b***) Calcule el valor de K_b de la efedrina.

16.76 La codeína ($C_{18}H_{21}NO_3$) es una base orgánica débil. Una disolución de codeína 5.0×10^{-3} *M* tiene un pH de 9.95. Calcule el valor de K_b para esta sustancia. ¿Cuál es el pK_b para esta base?

RELACIÓN ENTRE K_a Y K_b; PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LAS SALES (secciones 16.8 y 16.9)

16.77 Aunque la constante de disociación ácida del fenol (C_6H_5OH) aparece en el apéndice D, la constante de disociación básica del ion fenolato ($C_5H_5O^-$) no se encuentra. ***a***) Explique por qué no es necesario que aparezcan tanto la K_a del fenol como la K_b del ion fenolato. ***b***) Calcule K_b para el ion fenolato. ***c***) ¿El ion fenolato es una base más débil o más fuerte que el amoniaco?

16.78 Utilice las constantes de disociación del ácido de la tabla 16.3 para ordenar los siguientes oxianiones de la base más fuerte a la más débil: SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-} y PO_4^{3-}.

16.79 ***a***) Considerando que K_a para el ácido acético es de 1.8×10^{-5} y que para el ácido hipocloroso es de 3.0×10^{-8}, ¿cuál es el ácido más fuerte? ***b***) ¿Cuál es la base más fuerte, el ion acetato o el ion hipoclorito? ***c***) Calcule los valores de K_b para CH_3COO^- y ClO^-.

16.80 ***a***) Considerando que K_b para el amoniaco es de 1.8×10^{-5} y que para la hidroxilamina es de 1.1×10^{-8}, ¿cuál es la base más fuerte? ***b***) ¿Cuál es el ácido más fuerte, el ion amoniaco o el ion hidroxilamonio? ***c***) Calcule los valores de K_a para NH_4^+ y H_3NOH^+.

16.81 Mediante el uso de los datos del apéndice D, calcule $[OH^-]$ y pH para cada una de las siguientes disoluciones: **a**) NaBrO 0.10 *M*, ***b***) NaHS 0.080 *M*, ***c***) una mezcla de $NaNO_2$ 0.10 *M* y $Ca(NO_2)_2$ 0.20 *M*.

16.82 Mediante los datos del apéndice D, calcule $[OH^-]$ y pH para cada una de las siguientes disoluciones: ***a***) NaF 0.105 *M*, ***b***) Na_2S 0.035 *M*, ***c***) una mezcla de CH_3COONa 0.045 *M* y $(CH_3COO)_2Ba$ 0.055 *M*.

16.83 Prediga cuál de las disoluciones acuosas de los siguientes compuestos es ácida, básica o neutra: ***a***) NH_4Br, ***b***) $FeCl_3$, ***c***) Na_2CO_3, ***d***) $KClO_4$, ***e***) $NaHC_2O_4$.

16.84 Prediga cuál de las disoluciones acuosas de las siguientes sustancias es ácida, básica o neutra: ***a***) $AlCl_3$, ***b***) NaBr, ***c***) NaClO, ***d***) $[CH_3NH_3]NO_3$, ***e***) Na_2SO_3.

16.85 Una sal desconocida puede ser NaF, NaCl o NaOCl. Al disolver 0.050 moles de la sal en agua para formar 0.500 L de la disolución, el pH de la disolución es de 8.08. ¿Cuál es la identidad de la sal?

16.86 Una sal desconocida puede ser KBr, NH_4Cl, KCN o K_2CO_3. Si una disolución 0.100 *M* de la sal es neutra, ¿cuál es la identidad de la sal?

CARÁCTER ÁCIDO-BASE Y ESTRUCTURA QUÍMICA (sección 16.10)

16.87 ¿De qué manera la fuerza del ácido de un oxiácido depende de ***a***) la electronegatividad del átomo central; ***b***) el número de átomos de oxígeno no protonados en la molécula?

16.88 ***a***) ¿Por qué el NH_3 es una base más fuerte que el H_2O? ***b***) ¿Por qué el NH_3 es una base más fuerte que el CH_4?

16.89 Explique las siguientes observaciones: ***a***) el HNO_3 es un ácido más fuerte que el HNO_2; ***b***) el H_2S es un ácido más fuerte que el H_2O; ***c***) el H_2SO_4 es un ácido más fuerte que el HSO_4^-; ***d***) el H_2SO_4 es un ácido más fuerte que el H_2SeO_4; ***e***) el CCl_3COOH es un ácido más fuerte que el CH_3COOH.

16.90 Explique las siguientes observaciones: ***a***) HCl es un ácido más fuerte que H_2S; ***b***) H_3PO_4 es un ácido más fuerte que H_3AsO_4; ***c***) $HBrO_3$ es un ácido más fuerte que $HBrO_2$; ***d***) $H_2C_2O_4$ es un ácido más fuerte que $HC_2O_4^-$; ***e***) el ácido benzoico (C_6H_5COOH) es un ácido más fuerte que el fenol (C_6H_5OH).

16.91 De acuerdo con sus composiciones y estructuras, y considerando las relaciones ácido-base conjugadas, seleccione la base más fuerte de cada uno de los pares siguientes: ***a***) BrO^- o ClO^-, ***b***) BrO^- o BrO_2^-, ***c***) HPO_4^{2-} o $H_2PO_4^-$.

16.92 Según sus composiciones y estructuras, y considerando las relaciones ácido-base conjugadas, seleccione la base más fuerte de cada uno de los pares siguientes: ***a***) NO_3^- o NO_2^-, ***b***) PO_4^{3-} o AsO_4^{3-}, ***c***) HCO_3^- o CO_3^{2-}.

16.93 Indique si cada uno de los siguientes enunciados es verdadero o falso. Corrija cada enunciado falso para que sea verdadero. ***a***) Por lo general, la acidez de los ácidos binarios aumenta de izquierda a derecha en una fila determinada de la tabla periódica. ***b***) En una serie de ácidos que tienen el mismo átomo central, la fuerza del ácido aumenta con el número de átomos de hidrógeno enlazados al átomo central. ***c***) El ácido telurhídrico (H_2Te) es un ácido más fuerte que el H_2S debido a que el Te es más electronegativo que el S.

16.94 Indique si cada uno de los siguientes enunciados es verdadero o falso. Corrija cada enunciado falso para que sea verdadero. ***a***) La fuerza del ácido en una serie de moléculas H—X aumenta con el incremento del tamaño de X. ***b***) Para los ácidos con la misma estructura general, pero con electronegatividades diferentes de su átomo central, la fuerza del ácido disminuye al incrementarse la electronegatividad de su átomo central. ***c***) El ácido más fuerte conocido es el HF debido a que el flúor es el elemento más electronegativo.

ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS (sección 16.11)

16.95 Si una sustancia es una base de Arrhenius, ¿necesariamente es una base de Brønsted-Lowry? ¿Necesariamente es una base de Lewis? Explique su respuesta.

16.96 ¿Si una sustancia es un ácido de Lewis, necesariamente será un ácido de Brønsted-Lowry? ¿Necesariamente es un ácido de Arrhenius? Explique su respuesta.

16.97 Identifique el ácido y la base de Lewis entre los reactivos de cada una de las siguientes reacciones:

a) $Fe(ClO_4)_3(s) + 6\,H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(H_2O)_6^{3+}(ac) + 3\,ClO_4^-(ac)$

b) $CN^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(ac) + OH^-(ac)$

c) $(CH_3)_3N(g) + BF_3(g) \rightleftharpoons (CH_3)_3NBF_3(s)$

d) $HIO(lq) + NH_2^-(lq) \rightleftharpoons NH_3(lq) + IO^-(lq)$

(*lq* denota al amoniaco líquido como disolvente)

16.98 Identifique el ácido y la base de Lewis entre los reactivos de cada una de las siguientes reacciones:

a) $HNO_2(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons NO_2^-(ac) + H_2O(l)$

b) $FeBr_3(s) + Br^-(ac) \rightleftharpoons FeBr_4^-(ac)$

c) $Zn^{2+}(ac) + 4\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}(ac)$

d) $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(ac)$

16.99 Prediga qué miembro de cada par produce la disolución acuosa más ácida: ***a***) K^+ o Cu^{2+}, ***b***) Fe^{2+} o Fe^{3+}, ***c***) Al^{3+} o Ga^{3+}. Explique su respuesta.

16.100 ¿Qué miembro de cada par produce la disolución acuosa más ácida: ***a***) $ZnBr_2$ o $CdCl_2$, ***b***) CuCl o $Cu(NO_3)_2$, ***c***) $Ca(NO_3)_2$ o $NiBr_2$? Explique su respuesta.

EJERCICIOS ADICIONALES

16.101 La trietilamina $(C_2H_5)_3N$ tiene un valor de pK_b de 2.99. ¿Es la trietilamina una base más fuerte que el amoniaco, NH_3?

16.102 Indique si cada uno de los siguientes enunciados es correcto o incorrecto. En aquellos casos en los que sea incorrecto, explique por qué.

a) Todo ácido de Brønsted-Lowry es también ácido de Lewis.

b) Todo ácido de Lewis es también ácido de Brønsted-Lowry.

c) Los ácidos conjugados de las bases débiles producen disoluciones más ácidas que los ácidos conjugados de las bases fuertes.

d) El ion K^+ es ácido en agua debido a que provoca la hidratación de las moléculas de agua para hacerlas más ácidas.

e) El porcentaje de ionización de un ácido débil en agua aumenta al disminuir la concentración del ácido.

16.103 Utilice la figura 16.3 para predecir si el equilibrio se desplaza hacia la derecha o hacia la izquierda en las siguientes reacciones:

a) $NH_4^+(ac) + PO_4^{3-}(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$

b) $CH_3COOH(ac) + F^-(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + HF(ac)$

16.104 El olor del pescado se debe primordialmente a las aminas, en especial a la metilamina (CH_3NH_2). Con frecuencia el pescado se sirve con una rebanada de limón, la cual contiene ácido cítrico. La amina y el ácido reaccionan para formar un producto sin olor, lo cual hace al pescado no tan fresco más apetitoso. Mediante el uso de los datos del apéndice D, calcule la constante de equilibrio para la reacción del ácido cítrico con metilamina, si solo el primer protón del ácido cítrico (K_{a1}) es importante en la reacción de neutralización.

16.105 La hemoglobina desempeña una función importante en una serie de equilibrios que implican la protonación/desprotonación y la oxigenación/desoxigenación. La reacción general tiene la siguiente forma aproximada:

$$HbH^+(ac) + O_2(ac) \rightleftharpoons HbO_2(ac) + H^+(ac)$$

donde Hb significa hemoglobina y HbO_2 significa oxihemoglobina. ***a***) La concentración del O_2 es más alta en los pulmones y más baja en los tejidos. ¿Qué efecto tiene una $[O_2]$ grande en la posición de este equilibrio? ***b***) El pH normal de la sangre es de 7.4. ¿La sangre es ácida, básica o neutra? ***c***) Si el pH de la sangre disminuye por la presencia de grandes cantidades de productos ácidos del metabolismo, el resultado es una condición conocida como acidosis. ¿Qué efecto tiene la disminución del pH sobre la capacidad de la hemoglobina para transportar O_2?

[16.106] Calcule el pH de una disolución hecha mediante la adición de 2.50 g de óxido de litio (Li_2O) en suficiente agua para preparar 1.500 L de disolución.

16.107 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tiene el pH más alto? ***a***) Una disolución 0.1 *M* de un ácido fuerte o una disolución 0.1 *M* de un ácido débil, ***b***) una disolución 0.1 *M* de un ácido con $K_a = 2 \times 10^{-3}$ o una con $K_a = 8 \times 10^{-6}$, ***c***) una disolución 0.1 *M* de una base con $pK_b = 4.5$ o una con $pK_b = 6.5$.

16.108 ¿Cuál es el pH de una disolución que es 2.5×10^{-9} en NaOH? ¿Tiene sentido su respuesta? ¿Qué suposición normalmente hace que este caso no sea válido?

16.109 El ácido caproico ($C_5H_{11}COOH$) se encuentra en pequeñas cantidades en los aceites de los cocos y de las palmeras, y se utiliza para fabricar saborizantes artificiales. Una disolución saturada del ácido contiene 11 g/L y tiene un pH de 2.94. Calcule K_a para el ácido.

16.110 El ácido butírico es responsable del desagradable olor de la mantequilla rancia. El pK_a del ácido butírico es 4.84. ***a***) Calcule el pK_b para el ion butirato. ***b***) Calcule el pH de una disolución de ácido butírico 0.050 *M*. ***c***) Calcule el pH de una disolución de butirato de sodio 0.050 *M*.

16.111 Clasifique las siguientes disoluciones 0.10 *M* en orden de acidez creciente (pH decreciente): ***i***) NH_4NO_3, ***ii***) $NaNO_3$, ***iii***) CH_3COONH_4, ***iv***) NaF, ***v***) CH_3COONa.

[**16.112**] Muchas moléculas orgánicas moderadamente grandes que contienen átomos básicos de nitrógeno no son tan solubles en agua como las moléculas neutras, pero con frecuencia son más solubles que sus sales ácidas. Suponiendo que el pH en el estómago es de 2.5, indique si cada uno de los siguientes compuestos pudiera estar presente en el estómago como una base neutra o en forma protonada: nicotina, $K_b = 7 \times 10^{-7}$; cafeína, $K_b = 4 \times 10^{-14}$; estricnina, $K_b = 1 \times 10^{-6}$; quinina, $K_b = 1.1 \times 10^{-6}$.

[**16.113**] El aminoácido glicina ($H_2N—CH_2—COOH$) puede participar en el siguiente equilibrio con agua:

$$H_2N—CH_2—COOH + H_2O \rightleftharpoons H_2N—CH_2—COO^- + H_3O^+ \quad K_a = 4.3 \times 10^{-3}$$

$$H_2N—CH_2—COOH + H_2O \rightleftharpoons {}^+H_3N—CH_2—COOH + OH^- \quad K_b = 6.0 \times 10^{-5}$$

a) Con base en los valores de K_a y K_b, estime la constante de equilibrio para la transferencia intramolecular del protón para formar un ion dipolar (zwitterion):

$$H_2N—CH_2—COOH \rightleftharpoons {}^+H_3N—CH_2—COO^-$$

¿Qué suposiciones tiene que hacer? ***b***) ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa de glicina 0.050 *M*? ***c***) ¿Cuál sería la forma predominante de la glicina en una disolución con pH 13? ¿Y con pH 1?

16.114 La fórmula estructural del ácido acético se presenta en la tabla 16.2. Sustituir los átomos de hidrógeno en el carbono con átomos de cloro provoca un incremento de la acidez de la siguiente manera:

Ácido	Fórmula	K_a (25 °C)
Acético	CH_3COOH	1.8×10^{-5}
Cloroacético	$CH_2ClCOOH$	1.4×10^{-3}
Dicloroacético	$CHCl_2COOH$	3.3×10^{-2}
Tricloroacético	CCl_3COOH	2×10^{-1}

Mediante el uso de las estructuras de Lewis como base de su análisis, explique la tendencia que se observa en la acidez de la serie. Calcule el pH de una disolución 0.010 *M* de cada ácido.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

16.115 Calcule el número de iones $H^+(ac)$ en 1.0 mL de agua pura a 25 °C.

16.116 ¿Cuántos mililitros de disolución de ácido clorhídrico concentrado (36.0% de HCl en masa, densidad = 1.18 g/mL) se necesitan para producir 10.0 L de una disolución con un pH de 2.05?

16.117 El volumen de un estómago de adulto se encuentra en un intervalo de entre 50 mL vacío y 1 L cuando está lleno. Si el volumen del estómago es de 400 mL y su contenido tiene un pH de 2, ¿cuántas moles de H^+ contiene el estómago? Suponiendo que todos los H^+ provienen del HCl, ¿cuántos gramos de bicarbonato de sodio neutralizan por completo la acidez del estómago?

16.118 Los niveles de CO_2 en la atmósfera se han elevado casi 20% en los últimos 40 años, de 315 ppm a 380 ppm. **a**) Considerando que el pH promedio actual de la lluvia limpia sin contaminación es de 5.4, determine el pH de la lluvia limpia de hace 40 años. Suponga que el ácido carbónico (H_2CO_3) formado por la reacción de CO_2 y agua es el único factor que influye sobre el pH.

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

b) ¿Qué volumen de CO_2 a 25 °C y 1.0 atm se disuelve en un recipiente de 20 L de agua de lluvia actual?

16.119 En muchas reacciones la adición de $AlCl_3$ produce el mismo efecto que la adición de H^+. ***a***) Represente una estructura de Lewis para el $AlCl_3$ en la cual los átomos no contengan cargas formales, y determine su estructura mediante el uso del método RPECV. ***b***) ¿Qué característica es notable con respecto a la estructura del inciso *a*) que nos ayude a comprender el carácter ácido del $AlCl_3$? ***c***) Prediga el resultado de la reacción entre $AlCl_3$ y NH_3 en un disolvente que no participa como un reactivo. ***d***) ¿Qué teoría ácido-base es más adecuada para explicar las similitudes entre $AlCl_3$ y H^+?

16.120 ¿Cuál es el punto de ebullición de una disolución de $NaHSO_4$ 0.10 *M* si tiene una densidad de 1.002 g/mL?

16.121 Utilice las entalpías de enlace promedio de la tabla 8.4 para calcular las entalpías de las siguientes reacciones de fase gaseosa:

Reacción 1: $HF(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons F^-(g) + H_3O^+(g)$

Reacción 2: $HCl(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons Cl^-(g) + H_3O^+(g)$

¿Ambas reacciones son exotérmicas? ¿Cómo se relacionan estos valores con las diferentes concentraciones de los ácidos fluorhídrico y clorhídrico?

[16.122] La cocaína es una base orgánica débil cuya fórmula molecular es $C_{17}H_{21}NO_4$. Se determinó que una disolución acuosa de cocaína tiene un pH de 8.53 y una presión osmótica de 52.7 torr a 15 °C. Calcule la K_b de la cocaína.

[16.123] El ion yodato se reduce por un sulfito de acuerdo con la siguiente reacción:

$$IO_3^-(ac) + 3\,SO_3^{2-}(ac) \longrightarrow I^-(ac) + 3\,SO_4^{2-}(ac)$$

La rapidez de esta reacción se encontró que es de primer orden en IO_3^-, de primer orden en SO_3^{2-} y de primer orden en H^+. ***a***) Escriba la ley de rapidez para la reacción. ***b***) ¿Por cuál factor cambiará la rapidez de reacción si el pH disminuye de 5.00 a 3.50? ¿Es más rápida o más lenta la reacción con el pH menor? ***c***) Mediante el uso de los conceptos expuestos en la sección 14.6, explique cómo la reacción puede ser dependiente del pH aun cuando H^+ no aparece en la reacción general.

16.124 ***a***) Mediante el uso de las constantes de disociación del apéndice D, determine el valor de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones.

i. $HCO_3^-(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(ac) + H_2O(l)$

ii. $NH_4^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + HCO_3^-(ac)$

b) Por lo general, utilizamos flechas sencillas para las reacciones cuando la reacción directa es apreciable (*K* es mucho mayor que 1) o cuando los productos se liberan del sistema, de modo que nunca se establece el equilibrio. Si seguimos esta convención, ¿cuál de estos equilibrios se podrían escribir con una flecha sencilla?

A CONTINUACIÓN...

17.1 EL EFECTO DEL ION COMÚN
Consideraremos un ejemplo específico del principio de Le Châtelier conocido como el efecto del ion común.

17.2 DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS DE pH
Estudiaremos la composición de las disoluciones reguladoras y aprenderemos cómo resisten el cambio del pH cuando se agregan pequeñas cantidades de un ácido o de una base fuertes.

17.3 TITULACIONES ÁCIDO-BASE
Examinaremos las titulaciones ácido-base y exploraremos cómo determinar el pH en cualquier punto de una titulación ácido-base.

17.4 EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD
Aprenderemos a utilizar las constantes de equilibrio conocidas como *constantes del producto de solubilidad* para conocer hasta qué punto una sal ligeramente soluble se disuelve en agua.



LA GRAN BARRERA DE CORAL se extiende por la costa oriental de Australia a lo largo de 2600 km. Los arrecifes de coral están entre los ecosistemas más diversos del planeta.

17.5 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SOLUBILIDAD Investigaremos algunos de los factores que influyen en la solubilidad, incluyendo el efecto del ion común y el efecto de los ácidos.

17.6 PRECIPITACIÓN Y SEPARACIÓN DE IONES Aprenderemos a utilizar las diferencias en solubilidad para separar iones mediante una precipitación selectiva.

17.7 ANÁLISIS CUALITATIVO DE ELEMENTOS METÁLICOS Veremos cómo se utilizan los principios de solubilidad y los equilibrios de complejación para identificar iones en una disolución.

ASPECTOS ADICIONALES DEL EQUILIBRIO ACUOSO

EL AGUA, EL DISOLVENTE MÁS COMÚN E importante del planeta, ocupa un lugar importante debido a su abundancia y a su excepcional capacidad de disolver una gran variedad de sustancias. Los arrecifes de coral son un asombroso ejemplo de la química acuosa en acción en la naturaleza, y están constituidos por minúsculos animales llamados corales pétreos, los cuales secretan un duro exoesqueleto de carbonato de calcio. Con el tiempo, los corales pétreos constituyen grandes redes de carbonato de calcio que dan origen a un arrecife. En algunos casos, el tamaño de tales estructuras llega a ser enorme, como la Gran Barrera de Coral.

Los corales pétreos elaboran sus exoesqueletos a partir de los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-}. Este proceso es auxiliado por el hecho de que la concentración de CO_3^{2-} es sobresaturada en la mayor parte del océano. Sin embargo, los incrementos bien documentados en la cantidad de CO_2 en la atmósfera amenazan con perturbar la química acuosa de la que dependen los corales pétreos. Conforme aumentan los niveles de CO_2 atmosférico, también se incrementa la cantidad de CO_2 disuelta en el océano. Esto disminuye el pH del océano y conduce a la

disminución de la concentración de CO_3^{2-}. Entonces, los corales pétreos y otras importantes criaturas marinas tienen mayor dificultad para mantener sus exoesqueletos. Aquí se considerarán en detalle las consecuencias de la acidificación del océano.

Para entender la química que sustenta la formación de un arrecife de coral, se deben comprender los conceptos de equilibrios acuosos. En este capítulo avanzaremos hacia el entendimiento de estas disoluciones complejas, analizando primero con más detalle las aplicaciones de los equilibrios ácido-base. La idea es considerar no solo las disoluciones en las que hay un soluto único, sino también aquellas que contienen una mezcla de solutos. Después se amplía el análisis para incluir dos tipos adicionales de equilibrios acuosos: aquellos que involucran sales ligeramente solubles y aquellos que involucran la formación de complejos metálicos en disolución. En general, las explicaciones y los cálculos de este capítulo son una extensión de los capítulos 15 y 16.

17.1 EL EFECTO DEL ION COMÚN

En el capítulo 16 se analizaron las concentraciones de equilibrio de iones en disoluciones que contienen un ácido débil o una base débil. Ahora consideraremos disoluciones que contienen un ácido débil, como el acético (CH_3COOH), y una sal soluble de ese ácido, como el acetato de sodio (CH_3COONa). Observe que estas disoluciones contienen dos sustancias que comparten un *ion común*, CH_3COO^-. Es ilustrativo analizar estas disoluciones desde la perspectiva del principio de Le Châtelier. (Sección 15.7)

El acetato de sodio es un compuesto iónico soluble; por lo tanto, es un electrolito fuerte. (Sección 4.1) En consecuencia, se disocia por completo en disolución acuosa para formar iones Na^+ y CH_3COO^-:

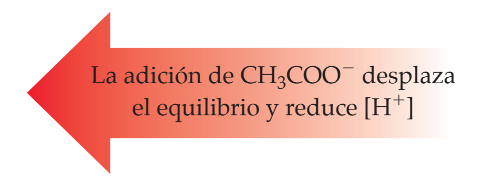
$$CH_3COONa(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

En cambio, el CH_3COOH es un electrolito débil que se ioniza solo parcialmente, lo que se representa por el equilibrio:

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CH_3COO^-(ac) \qquad [17.1]$$

Cuando se tiene acetato de sodio y ácido acético en la misma disolución, el CH_3COO^- del CH_3COONa ocasiona que el equilibrio de la ecuación 17.1 se desplace hacia la izquierda, si se compara con el estado de equilibrio de una disolución donde solo el ácido acético está disuelto. Por consiguiente, disminuye la concentración de equilibrio del $H^+(ac)$:

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$



En otras palabras, la presencia del ion acetato agregado ocasiona que el ácido acético se ionice menos de lo normal.

*Si un electrolito débil y un electrolito fuerte contienen un ion común en disolución, generalmente el electrolito débil se ioniza menos que cuando está solo en la disolución.** Esto se conoce como **efecto del ion común**.

EJERCICIO RESUELTO 17.1 Cálculo del pH cuando está involucrado un ion común

¿Cuál es el pH de una disolución preparada agregando 0.30 mol de ácido acético y 0.30 mol de acetato de sodio a suficiente agua para hacer 1.0 L de disolución?

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar el pH de una disolución formada por un electrolito débil (CH_3COOH) y un electrolito fuerte (CH_3COONa) que comparten un ion común, CH_3COO^-.

**N. del R.T.:* En particular, esto es cierto cuando el ion común se encuentra del lado de los productos, y el electrolito débil del lado de los reactivos en el equilibrio químico considerado.

Estrategia En cualquier problema en el cual debe determinarse el pH de una disolución que contiene una mezcla de solutos, es útil proceder mediante una serie de etapas lógicas:

1. Considere cuáles solutos son electrolitos fuertes y cuáles son electrolitos débiles, e identifique las especies principales en la disolución.
2. Identifique el importante equilibrio que es la fuente de H^+ y que, por lo tanto, determina el pH.
3. Tabule las concentraciones de los iones implicados en el equilibrio.
4. Utilice la expresión de la constante de equilibrio para calcular $[H^+]$ y luego el pH.

Solución Primero, como el CH_3COOH es un electrolito débil y el CH_3COONa es un electrolito fuerte, las especies principales en la disolución son CH_3COOH (un ácido débil), Na^+ (el cual no es ácido ni básico y, por lo tanto, es un espectador en la química ácido-base), y CH_3COO^- (que es la base conjugada del CH_3COOH).

Segundo, la $[H^+]$ y, por lo tanto, el pH están controlados por el equilibrio de la disociación del CH_3COOH:

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

[El equilibrio se expresó utilizando $H^+(ac)$ en lugar de $H_3O^+(ac)$, pero ambas representaciones del ion hidrógeno hidratado son igualmente válidas].

Tercero, se tabulan las concentraciones iniciales y de equilibrio como se hizo al resolver otros problemas de equilibrio en los capítulos 15 y 16:

	$CH_3COOH(ac)$	$\rightleftharpoons$ $H^+(ac)$	+ $CH_3COO^-(ac)$
Inicial	$0.30\ M$	0	$0.30\ M$
Cambio	$-x\ M$	$+x\ M$	$+x\ M$
Equilibrio	$(0.30 - x)\ M$	$x\ M$	$(0.30 + x)\ M$

La concentración de equilibrio del CH_3COO^- (el ion común) es la concentración inicial que se debe al CH_3COONa (0.30 *M* cada uno) más el cambio en la concentración (x) que se debe a la ionización del CH_3COOH.

Ahora puede emplearse la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

La constante de disociación del CH_3COOH a 25 °C proviene del apéndice D; la adición de CH_3COONa no modifica el valor de esta constante. Al sustituir las concentraciones de equilibrio de la tabla anterior en la expresión de equilibrio, resulta

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x(0.30 + x)}{0.30 - x}$$

Como K_a es pequeña, se supone que x es pequeña comparada con las concentraciones originales de CH_3COOH y CH_3COO^- (0.30 *M* cada una). Así, puede despreciarse la x muy pequeña con respecto a 0.30 *M*, y se obtiene

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x(0.30)}{0.30}$$

El valor resultante de x es, de hecho, pequeño con respecto a 0.30, lo que justifica la aproximación efectuada para simplificar el problema.

$$x = 1.8 \times 10^{-5}\ M = [H^+]$$

Por último, se calcula el pH a partir de la concentración de equilibrio de $H^+(ac)$:

$$pH = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

Comentario En la sección 16.6 se calculó que una disolución de CH_3COOH 0.30 *M* tiene un pH de 2.64, correspondiente a $[H^+] = 2.3 \times 10^{-3}\ M$. Entonces, la adición de CH_3COONa disminuyó sustancialmente la $[H^+]$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el pH de una disolución que contiene ácido nitroso 0.085 *M* (HNO_2, $K_a = 4.5 \times 10^{-4}$) y nitrito de potasio (KNO_2) 0.10 *M*.

Respuesta: 3.42

EJERCICIO RESUELTO 17.2 Cálculo de concentraciones iónicas cuando está involucrado un ion común

Determine la concentración del ion fluoruro y el pH de una disolución que es 0.20 *M* en HF y 0.10 *M* en HCl.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar la concentración de F^- y el pH de una disolución que contiene el ácido débil HF y el ácido fuerte HCl. En este caso el ion común es H^+.

Estrategia De nuevo pueden utilizarse las cuatro etapas descritas en el ejercicio resuelto 17.1.

Solución Como el HF es un ácido débil y el HCl es un ácido fuerte, las especies principales de la disolución son HF, H^+ y Cl^-. El Cl^-, la base conjugada de un ácido fuerte, es tan solo un ion espectador en cualquier química ácido-base. El problema pide $[F^-]$, la cual se forma por la ionización de HF. Así, el equilibrio importante es

$$HF(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + F^-(ac)$$

El ion común en este problema es el ion hidrógeno (o hidronio). Ahora pueden tabularse las concentraciones iniciales y de equilibrio de cada una de las especies involucradas en este equilibrio:

	$HF(ac)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$ +	$F^-(ac)$
Inicial	0.20 *M*	0.10 *M*	0
Cambio	$-x\,M$	$+x\,M$	$+x\,M$
Equilibrio	$(0.20 - x)\,M$	$(0.10 + x)\,M$	$x\,M$

La constante de equilibrio para la ionización del HF, del apéndice D, es 6.8×10^{-4}. Sustituyendo las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio, se tiene

$$K_a = 6.8 \times 10^{-4} = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(0.10 + x)(x)}{0.20 - x}$$

Si se supone que x es pequeña con respecto a 0.10 o 0.20 *M*, esta expresión se simplifica a

$$\frac{(0.10)(x)}{0.20} = 6.8 \times 10^{-4}$$

$$x = \frac{0.20}{0.10}(6.8 \times 10^{-4}) = 1.4 \times 10^{-3}\,M = [F^-]$$

Esta concentración de F^- es considerablemente más pequeña de lo que sería en una disolución de HF 0.20 *M* sin la adición de HCl. El ion común, H^+, suprime la ionización del HF. La concentración del $H^+(ac)$ es

$$[H^+] = (0.10 + x)\,M \simeq 0.10\,M$$

Así,

$$pH = 1.00$$

Comentario Observe que para fines prácticos, la concentración del ion hidrógeno se debe por completo al HCl; en comparación, el HF hace una contribución despreciable.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la concentración del ion formiato y el pH de una disolución de ácido fórmico 0.50 *M* (HCOOH, $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$) y de HNO_3 0.10 *M*.

Respuesta: $[HCOO^-] = 9.0 \times 10^{-5}$, pH = 1.00

Los ejercicios resueltos 17.1 y 17.2 involucran ácidos débiles. La ionización de una base débil también disminuye por la adición de un ion común. Por ejemplo, la adición de NH_4^+ (que proviene del electrolito fuerte NH_4Cl) ocasiona que el equilibrio de la disociación básica del NH_3 se desplace hacia la izquierda, provocando que disminuya la concentración de equili-brio del OH^- y que el pH disminuya:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad [17.2]$$

La adición de NH_4^+ desplaza el equilibrio y reduce $[OH^-]$

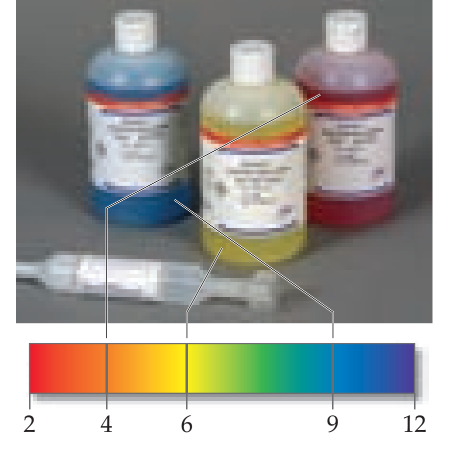


PIÉNSELO UN POCO

Si se mezclan disoluciones de $NH_4Cl(ac)$ y $NH_3(ac)$, ¿cuáles iones de la disolución resultante son iones espectadores en cualquier química ácido-base que ocurra en la disolución? ¿Qué reacción de equilibrio determina $[OH^-]$ y, por lo tanto, el pH de la disolución?

17.2 DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS DE pH

Las disoluciones que contienen un par conjugado ácido-base débil, como las analizadas en la sección 17.1, resisten cambios drásticos en el pH cuando se agregan pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes. Estas disoluciones se conocen como **disoluciones amortiguadoras de pH** (o simplemente **amortiguadoras** o **reguladoras**; también se les designa con frecuencia con el término en inglés ***buffers***). Por ejemplo, la sangre humana es una mezcla acuosa compleja que mantiene el pH sanguíneo en aproximadamente 7.4 (véase el recuadro de "La Química y la vida", en la página 713). Gran parte del comportamiento químico del agua de mar se determina por su pH, amortiguado aproximadamente entre 8.1 y 8.3 cerca de la superficie (véase el recuadro "La Química y la vida", en la página 728). Las disoluciones amortiguadoras tienen muchas aplicaciones importantes en el laboratorio y en medicina (▶ **FIGURA 17.1**).



▲ **FIGURA 17.1 Disoluciones amortiguadoras.** Para trabajo de laboratorio, se pueden adquirir disoluciones amortiguadoras preparadas.

Composición y acción de las disoluciones amortiguadoras

Una disolución amortiguadora resiste los cambios de pH debido a que contiene tanto un ácido para neutralizar iones OH^- como una base para neutralizar iones H^+. Sin embargo, el ácido y la base que forman la disolución amortiguadora no deben consumirse entre sí a medida que ocurre la reacción de neutralización. Estos requerimientos se cumplen mediante un par conjugado ácido-base débil, como el $CH_3COOH-CH_3COO^-$ o $NH_4^+-NH_3$. Así, las disoluciones amortiguadoras se preparan con frecuencia mezclando un ácido débil o una base débil con una sal de dicho ácido o base. Por ejemplo, la disolución amortiguadora $CH_3COOH-CH_3COO^-$ se prepara agregando CH_3COONa a una disolución de CH_3COOH. La disolución amortiguadora $NH_4^+-NH_3$ se prepara agregando NH_4Cl a una disolución de NH_3. Si se eligen adecuadamente los componentes y se ajustan sus concentraciones relativas, se puede preparar una disolución amortiguadora prácticamente a cualquier pH.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de los siguientes pares conjugados ácido-base no funcionarán como disoluciones amortiguadoras: C_2H_5COOH y $C_2H_5COO^-$, HCO_3^- y CO_3^{2-}, o HNO_3 y NO_3^-? Explique.

Para comprender cómo funciona una disolución amortiguadora, considere una compuesta por un ácido débil HX y una de sus sales MX, donde M^+ podría ser Na^+, K^+ o cualquier otro catión que no reaccione con el agua. Tal equilibrio de disociación ácida en esta disolución amortiguadora involucra tanto al ácido como a su base conjugada:

$$HX(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + X^-(ac) \qquad [17.3]$$

La expresión de la constante de disociación ácida correspondiente es

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \qquad [17.4]$$

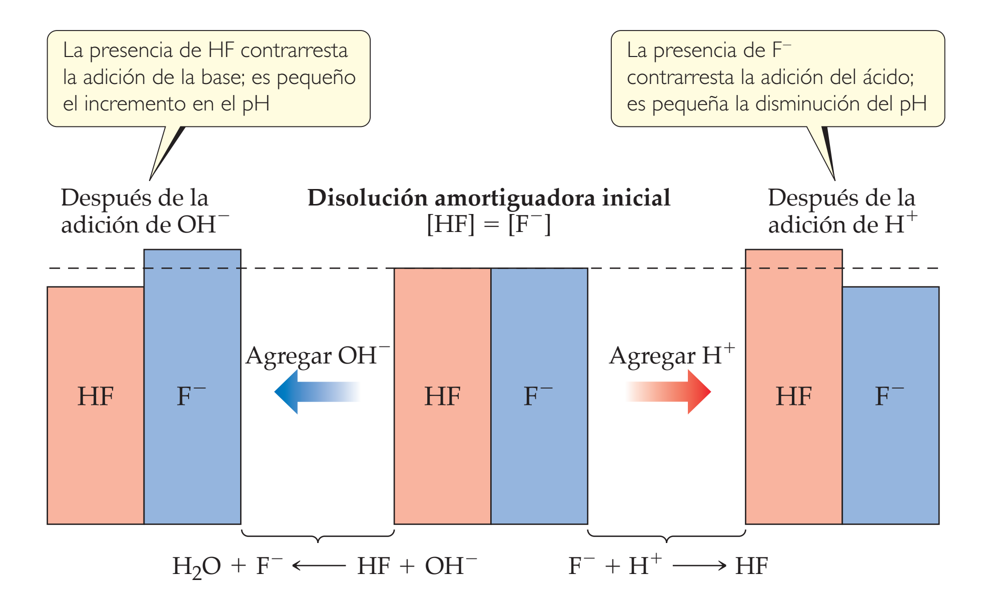
Al despejar $[H^+]$ de esta expresión, resulta

$$[H^+] = K_a\frac{[HX]}{[X^-]} \qquad [17.5]$$

De esta expresión se observa que $[H^+]$ y, por consiguiente el pH están determinados por dos factores: el valor de K_a para el componente ácido débil de la disolución amortiguadora y la razón de las concentraciones del par conjugado ácido-base, $[HX]/[X^-]$.

Si se agregan iones OH^- a la disolución amortiguadora, pueden reaccionar con el componente ácido de la misma para producir agua y X^-:

$$\underset{\text{base agregada}}{OH^-(ac)} + HX(ac) \longrightarrow H_2O(l) + X^-(ac) \qquad [17.6]$$



▲ **FIGURA 17.2 Acción amortiguadora.** El pH de una disolución amortiguadora HF/F^- solo cambia una pequeña cantidad en respuesta a la adición de un ácido o una base.

Esta reacción ocasiona que la [HX] disminuya y que la [X^-] aumente. Siempre que las cantidades de HX y X^- en la disolución amortiguadora sean grandes comparadas con la cantidad agregada de OH^-, la razón [HX]/[X^-] no cambia mucho y, así, el cambio de pH es pequeño.

Si se agregan iones H^+, estos reaccionan con el componente básico de la disolución amortiguadora:

$$\underset{\text{ácido agregado}}{H^+(ac)} + X^-(ac) \longrightarrow HX(ac) \quad [17.7]$$

Esta reacción también puede representarse utilizando H_3O^+:

$$H_3O^+(ac) + X^-(ac) \longrightarrow HX(ac) + H_2O(l)$$

Empleando cualquier ecuación, se observa que la reacción ocasiona que [X^-] disminuya y que [HX] aumente. Siempre que el cambio en la razón [HX]/[X^-] sea pequeño, el cambio del pH será pequeño.

La ▲ **FIGURA 17.2** muestra una disolución amortiguadora HX/MX que consiste en concentraciones iguales de ácido fluorhídrico y de ion fluoruro (centro). La adición de OH^- disminuye [HF] y aumenta [F^-], mientras que la adición de [H^+] reduce [F^-] y aumenta [HF].



PIÉNSELO UN POCO

a) ¿Qué ocurre cuando se agrega NaOH a una disolución amortiguadora compuesta por CH_3COOH y CH_3COO^-?

b) ¿Qué ocurre cuando se agrega HCl a esta disolución amortiguadora?

Cálculo del pH de una disolución amortiguadora

Como los pares conjugados ácido-base comparten un ion común, para calcular el pH de una disolución amortiguadora se emplean los mismos procedimientos utilizados en el ejercicio resuelto 17.1 con la finalidad de tratar el efecto del ion común. Alternativamente, se aplica un método basado en una ecuación que se deduce de la ecuación 17.5. Al tomar el cologaritmo (colog $X = -\log X$) a ambos lados de la ecuación 17.5, resulta

$$-\log[H^+] = -\log\left(K_a \frac{[HX]}{[X^-]}\right) = -\log K_a - \log \frac{[HX]}{[X^-]}$$

Como $-\log[H^+] = pH$ y $-\log K_a = pK_a$, entonces

$$pH = pK_a - \log \frac{[HX]}{[X^-]} = pK_a + \log \frac{[X^-]}{[HX]} \qquad [17.8]$$

En general,

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} \qquad [17.9]$$

donde [ácido] y [base] se refieren a las concentraciones de equilibrio del *par conjugado ácido-base*. Observe que cuando [base] = [ácido], se tiene que $pH = pK_a$.

La ecuación 17.9 se conoce como la **ecuación de Henderson-Hasselbalch**. Los biólogos, bioquímicos y otros profesionales que trabajan con disoluciones amortiguadoras por lo general utilizan esta ecuación para calcular el pH de esas disoluciones. Al realizar los cálculos de equilibrio, se ha visto que por lo regular es posible despreciar las cantidades de ácido y base de la disolución amortiguadora que ionizan. Por lo tanto, generalmente se emplean directamente las concentraciones iniciales de ácido y base que se encuentran en la disolución amortiguadora en la ecuación 17.9.

EJERCICIO RESUELTO 17.3 Cálculo del pH de una disolución amortiguadora

¿Cuál es el pH de una disolución amortiguadora que es 0.12 *M* en ácido láctico [$CH_3CH(OH)COOH$ o $HC_3H_5O_3$] y 0.10 *M* en lactato de sodio [$CH_3CH(OH)COONa$ o $NaC_3H_5O_3$]? Para el ácido láctico, $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide calcular el pH de una disolución amortiguadora que contiene ácido láctico ($HC_3H_5O_3$) y su base conjugada, el ion lactato ($C_3H_5O_3^-$).

Estrategia Primero se determinará el pH utilizando el método descrito en la sección 17.1. Como el $HC_3H_5O_3$ es un electrolito débil y el $NaC_3H_5O_3$ es un electrolito fuerte, las especies principales en la disolución son $HC_3H_5O_3$, Na^+ y $C_3H_5O_3^-$. El ion Na^+ es un ion espectador. El par conjugado ácido-base determina $[H^+]$ y, por consiguiente, el pH; $[H^+]$ se determina empleando el equilibrio de disociación ácida del ácido láctico.

Solución Las concentraciones iniciales y de equilibrio de las especies involucradas en este equilibrio son

	$HC_3H_5O_3(ac)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$ +	$C_3H_5O_3^-(ac)$
Inicial	0.12 *M*	0	0.10 *M*
Cambio	$-x$ *M*	$+x$ *M*	$+x$ *M*
Equilibrio	$(0.12 - x)$ *M*	x *M*	$(0.10 + x)$ *M*

Las concentraciones de equilibrio se rigen por la expresión de equilibrio:

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4} = \frac{[H^+][C_3H_5O_3^-]}{[HC_3H_5O_3]} = \frac{x(0.10 + x)}{(0.12 - x)}$$

Como K_a es pequeña y hay un ion común presente, se espera que x sea pequeña comparada con 0.12 o 0.10 *M*. Así, la ecuación se simplifica para dar

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4} = \frac{x(0.10)}{0.12}$$

Al despejar x se obtiene un valor que justifica la aproximación realizada anteriormente:

$$[H^+] = x = \left(\frac{0.12}{0.10}\right)(1.4 \times 10^{-4}) = 1.7 \times 10^{-4}\ M$$

$$pH = -\log(1.7 \times 10^{-4}) = 3.77$$

De manera alternativa, se emplea la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular directamente el pH:

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} = 3.85 + \log\left(\frac{0.10}{0.12}\right)$$

$$= 3.85 + (-0.08) = 3.77$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el pH de una disolución amortiguadora compuesta de ácido benzoico 0.12 *M* y benzoato de sodio 0.20 *M*. (Consulte el apéndice D).

Respuesta: 4.42

En el ejercicio resuelto 17.3 se calculó el pH de una disolución amortiguadora. Con frecuencia se necesitará trabajar en la dirección opuesta, es decir, calculando las cantidades de ácido y su base conjugada necesarias para lograr un pH específico. Este cálculo se ilustra en el ejercicio resuelto 17.4.

EJERCICIO RESUELTO 17.4 Cómo preparar una disolución amortiguadora

¿Cuántos moles de NH_4Cl deben añadirse a 2.0 L de disolución acuosa 0.10 *M* en NH_3 para preparar una disolución amortiguadora cuyo pH sea 9.00? (Suponga que la adición de NH_4Cl no modifica el volumen de la disolución).

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar la cantidad del ion NH_4^+ requerida para preparar una disolución amortiguadora con un pH específico.

Estrategia Las especies principales de la disolución serán NH_4^+, Cl^- y NH_3. De estos, el ion Cl^- es un espectador (es la base conjugada de un ácido fuerte). Así, el par conjugado ácido-base NH_4^+–NH_3 determinará el pH de la disolución amortiguadora. La relación de equilibrio entre el NH_4^+ y el NH_3 está dada por la constante de disociación básica del NH_3:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

La clave de este ejercicio es utilizar esta expresión de K_b para calcular $[NH_4^+]$.

Solución Se obtiene $[OH^-]$ a partir del pH dado:

$$pOH = 14.00 - pH = 14.00 - 9.00 = 5.00$$

y entonces

$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-5}\ M$$

Como K_b es pequeña y hay un ion común presente, $[NH_4^+]$ la concentración de equilibrio del NH_3 es esencialmente igual a su concentración inicial:

$$[NH_3] = 0.10\ M$$

Ahora se emplea la expresión de K_b para calcular $[NH_4^+]$:

$$[NH_4^+] = K_b \frac{[NH_3]}{[OH^-]} = (1.8 \times 10^{-5}) \frac{(0.10\ M)}{(1.0 \times 10^{-5}\ M)} = 0.18\ M$$

Así, para que la disolución tenga un pH = 9.00, $[NH_4^+]$ debe ser igual a 0.18 *M*. El número de moles de NH_4Cl necesarios para producir esta concentración está dado por el producto del volumen de la disolución y su molaridad:

$$(2.0\ L)(0.18\ mol\ NH_4Cl/L) = 0.36\ mol\ NH_4Cl$$

Comentario Como NH_4^+ y NH_3 son un par ácido base conjugado, puede utilizarse la ecuación de Henderson-Hasselbalch (ecuación 17.9) para resolver este problema. Para lograrlo, es necesario emplear primero la ecuación 16.41 con la finalidad de calcular el pK_a para NH_4^+ a partir del valor de pK_a para el NH_3. Se aconseja intentar este método para convencerse de que puede emplear la ecuación de Henderson-Hasselbalch de las disoluciones amortiguadoras, conociendo K_b para la base conjugada en vez de K_a para el ácido conjugado.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la concentración de benzoato de sodio que debe estar presente en una disolución amortiguadora de ácido benzoico (C_6H_5COOH) 0.20 *M* para producir un pH de 4.00.

Respuesta: 0.13 *M*

Capacidad amortiguadora e intervalos de pH

Dos características importantes de una disolución amortiguadora son su capacidad para amortiguar y su intervalo efectivo de pH. La **capacidad amortiguadora** es la cantidad de ácido o base que la disolución amortiguadora puede neutralizar antes de que el pH comience a cambiar de manera apreciable. La capacidad amortiguadora depende de la cantidad de ácido y base utilizada para preparar la disolución amortiguadora. Por ejemplo, de acuerdo con la ecuación 17.5, el pH de 1 L de disolución que es 1 *M* con respecto al CH_3COOH y 1 *M* con respecto al CH_3COONa será el mismo pH para 1 L de disolución que es 0.1 *M* en CH_3COOH y 0.1 *M* en CH_3COONa. Sin embargo, la primera disolución tiene una mayor capacidad amortiguadora, debido a que contiene más CH_3COOH y CH_3COO^-.

El **intervalo de pH** de cualquier disolución amortiguadora es el intervalo sobre el que actúa la disolución amortiguadora en forma efectiva. Las disoluciones amortiguadoras resisten de forma más efectiva al cambio de pH en *cualquier* dirección cuando las concentraciones del ácido débil y la base conjugada son iguales. En la ecuación 17.9 se observa que cuando las concentraciones del ácido débil y la base conjugada son iguales, pH = pK_a. Esta relación da el pH óptimo de cualquier disolución amortiguadora. Así, por lo general, se trata de seleccionar una disolución amortiguadora cuyo par ácido-base conjugado tenga un pK_a cercano al pH deseado. En la práctica, se encuentra que si la concentración de uno de los componentes de la disolución amortiguadora es más de 10 veces la concentración del otro componente, la acción amortiguadora es deficiente. Como el log 10 = 1, *las disoluciones amortiguadoras usualmente tienen un intervalo útil de* ± 1 *unidad de pH centrado en el valor de* pK_a (es decir, un intervalo de pH = $pK_a \pm 1$).

PIÉNSELO UN POCO

Los valores de K_a del ácido nitroso (HNO_2) y del ácido hipocloroso (HClO) son 4.5×10^{-4} y 3.0×10^{-8}, respectivamente. ¿Cuál sería más conveniente de emplear en una disolución amortiguadora en pH = 7.0? ¿Qué otra sustancia se necesitaría para elaborar la disolución amortiguadora?

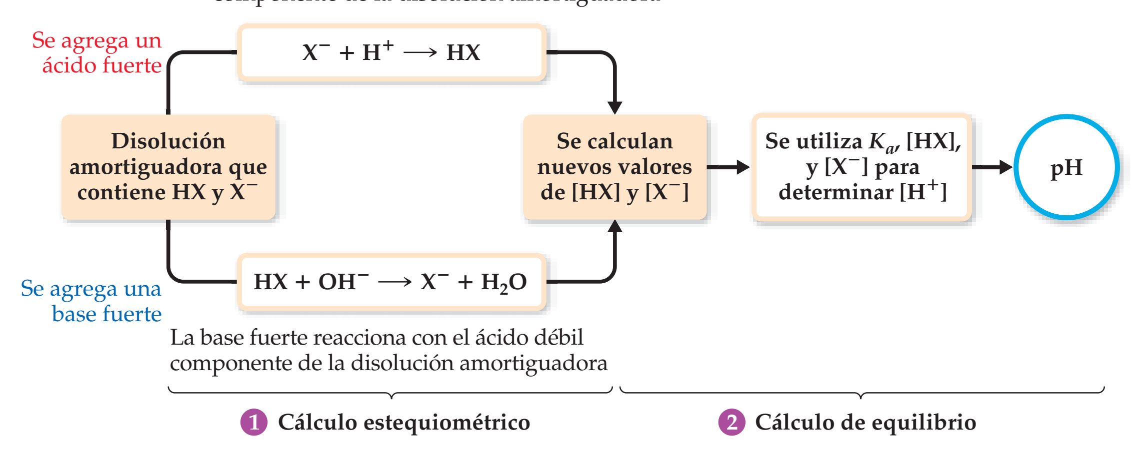
Adición de ácidos o bases fuertes a disoluciones amortiguadoras

Ahora se va a considerar de forma más cuantitativa la respuesta de una disolución amortiguadora a la adición de un ácido o base fuerte. En este análisis, es importante comprender que las *reacciones entre los ácidos fuertes y las bases débiles avanzan prácticamente hasta completarse, como lo hacen aquellas entre las bases fuertes y los ácidos débiles.* Así, mientras no se exceda la capacidad de amortiguamiento de la disolución amortiguadora, puede suponerse que el ácido o la base fuertes se consumen completamente por la reacción con la disolución amortiguadora.

Considere una disolución amortiguadora que contiene un ácido débil HX y su base conjugada X^-. Cuando un ácido fuerte se agrega a esta disolución amortiguadora, el H^+ agregado es consumido por el X^- para producir HX; así, [HX] aumenta y $[X^-]$ disminuye. (Véase la ecuación 17.7). Cuando se agrega una base fuerte, el OH^- que se agrega es consumido por el HX para producir X^-; en este caso, [HX] disminuye y $[X^-]$ aumenta. (Consulte la ecuación 17.6). Estas dos situaciones se resumen en la figura 17.2.

Para calcular cómo responde el pH de la disolución amortiguadora a la adición de un ácido o una base fuertes, se sigue la estrategia descrita en la ▼ **FIGURA 17.3**:

1. Considere la reacción de neutralización ácido-base y determine su efecto sobre [HX] y $[X^-]$. Esta etapa es un *cálculo estequiométrico.* (Sección 3.6)
2. Utilice los valores calculados de [HX] y $[X^-]$, junto con K_a, para determinar $[H^+]$. Esta etapa es un *cálculo de equilibrio* y se realiza con mayor facilidad empleando la ecuación de Henderson-Hasselbalch.



▲ **FIGURA 17.3 Cálculo del pH de una disolución amortiguadora después de agregar un ácido o una base.**

EJERCICIO RESUELTO 17.5 Cálculo de cambios de pH en disoluciones amortiguadoras

Se prepara una disolución amortiguadora agregando 0.300 moles de CH_3COOH y 0.300 moles de CH_3COONa a suficiente agua para completar 1.000 L de disolución. El pH de la disolución amortiguadora es 4.74 (ejercicio resuelto 17.1). ***a***) Calcule el pH de esta disolución después de que se agregan 5.0 mL de disolución de NaOH(*ac*) 4.0 *M*. ***b***) Para comparar, calcule el pH que resultaría si se agregaran 5.0 mL de disolución de NaOH(*ac*) 4.0 *M* a 1.000 L de agua pura.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar el pH de una disolución amortiguadora después de agregar una cantidad pequeña de una base fuerte, y comparar el cambio de pH con el que resultaría al agregar la misma cantidad de la base fuerte al agua pura.

Estrategia Resolver este problema involucra las dos etapas descritas en la figura 17.3. Primero se realiza un cálculo estequiométrico para determinar cómo el OH^- agregado afecta la composición de la disolución amortiguadora. Después se utiliza la composición resultante de la disolución amortiguadora y la ecuación de Henderson-Hasselbalch o la expresión de la constante de equilibrio de la disolución amortiguadora para obtener el pH.

Solución ***a***) *Cálculo estequiométrico*: El OH^- proporcionado por el NaOH reacciona con el CH_3COOH, el ácido débil de la disolución amortiguadora. Antes de esta reacción de neutralización, hay 0.300 moles de CH_3COOH y 0.300 moles de CH_3COO^-. La cantidad de base agregada es $0.0050 \text{ L} \times 4.0 \text{ mol/L} = 0.020$ mol. Para neutralizar 0.020 moles de OH^- se requieren 0.020 moles de CH_3COOH. En consecuencia, la cantidad de CH_3COOH *disminuye* a 0.020 moles y la cantidad del producto de la neutralización, CH_3COO^-, *aumenta* a 0.020 moles. Puede elaborarse una tabla para ver cómo cambia la composición de la disolución amortiguadora como resultado de su reacción con el OH^-:

$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + CH_3COO^-(ac)$$

	$CH_3COOH(ac)$	$OH^-(ac)$	$H_2O(l)$	$CH_3COO^-(ac)$
Disolución amortiguadora antes de la adición	0.300 mol	0	—	0.300 mol
Adición		0.020 mol	—	
Disolución amortiguadora después de la adición	0.280 mol	0	—	0.320 mol

Cálculo de equilibrio: Ahora se pone atención en el equilibrio de la ionización del ácido acético, la relación que determina el pH de la disolución amortiguadora:

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

Empleando las cantidades de CH_3COOH y CH_3COO^- restantes en la disolución amortiguadora, se determina el pH utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Ahora el volumen de la disolución es $1.000 \text{ L} + 0.0050 \text{ L} = 1.005 \text{ L}$ debido a la adición de la disolución de NaOH:

$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{0.320 \text{ mol}/1.005 \text{ L}}{0.280 \text{ mol}/1.005 \text{ L}} = 4.80$$

b) Para determinar el pH de una disolución elaborada agregando 0.020 moles de NaOH a 1.000 L de agua pura, primero se obtiene la concentración de iones OH^- en disolución,

$$[OH^-] = 0.020 \text{ mol}/(1.005 \text{ L}) = 0.020 \ M$$

Este valor se emplea en la ecuación 16.18 para calcular pOH y después se utiliza el valor calculado de pOH en la ecuación 16.20 para obtener pH:

$$\text{pOH} = -\log[OH^-] = -\log(0.020) = +1.70$$

$$\text{pH} = 14 - (+1.70) = 12.30$$

Comentario Observe que la pequeña cantidad agregada de NaOH cambia significativamente el pH del agua. Por el contrario, cambia muy poco el pH de la disolución amortiguadora cuando se agrega el NaOH, como se resume en la ◀ **FIGURA 17.4**.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

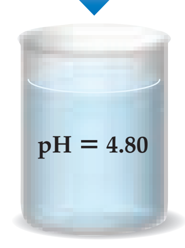
Determine ***a***) el pH de la disolución amortiguadora original descrita en el ejercicio resuelto 17.5 después de la adición de 0.020 moles de HCl y ***b***) el pH de la disolución que resultaría de la adición de 0.020 moles de HCl a 1.000 L de agua pura.

Respuestas: ***a***) 4.68, ***b***) 1.70

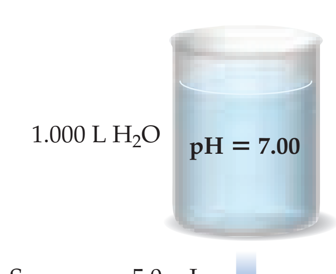
1.000 L de disolución amortiguadora
CH_3COOH 0.300 *M*
CH_3COO^- 0.300 *M*

pH = 4.74

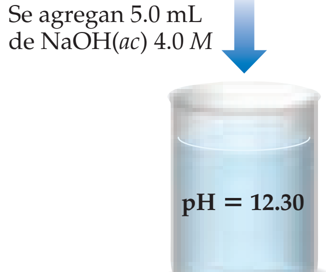
Se agregan 5.0 mL de NaOH(*ac*) 4.0 *M*



El pH se incrementa en 0.06 unidades de pH



Se agregan 5.0 mL de NaOH(*ac*) 4.0 *M*



El pH se incrementa en 5.30 unidades de pH

▲ **FIGURA 17.4 Efecto de agregar una base fuerte a una disolución amortiguadora y al agua.**

LA QUÍMICA Y LA VIDA

LA SANGRE COMO UNA DISOLUCIÓN AMORTIGUADORA

Muchas de las reacciones químicas que ocurren en los sistemas vivos son extremadamente sensibles al pH. Por ejemplo, numerosas enzimas que catalizan las reacciones bioquímicas importantes, solo son eficaces en un intervalo de pH muy estrecho. Por esta razón, el cuerpo humano mantiene un sistema notablemente intrincado de disoluciones amortiguadoras, tanto en las células como en los fluidos que las transportan. La sangre, el fluido que transporta oxígeno a todas las partes del cuerpo, es uno de los ejemplos más prominentes de la importancia de las disoluciones amortiguadoras en los seres vivos.

La sangre humana tiene un pH normal de 7.35 a 7.45. Cualquier valor de pH fuera de este intervalo tiene efectos muy negativos en la estabilidad de las membranas celulares, las estructuras de las proteínas y las actividades enzimáticas. Puede sobrevenir la muerte si el pH sanguíneo desciende por debajo de 6.8 o se eleva por arriba de 7.8. Cuando el pH desciende por debajo de 7.35, se presenta una condición llamada *acidosis*; cuando se eleva por arriba de 7.45, se produce *alcalosis*. La acidosis es la tendencia más común porque el metabolismo genera diversos ácidos dentro del cuerpo.

El principal sistema amortiguador empleado para controlar el pH de la sangre es el *sistema amortiguador ácido carbónico-bicarbonato*. El ácido carbónico (H_2CO_3) y el ion bicarbonato (HCO_3^-) son un par conjugado ácido-base. Además, el ácido carbónico puede descomponerse en dióxido de carbono gaseoso y agua. Los equilibrios importantes en este sistema amortiguador son

$$H^+(ac) + HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + CO_2(g) \quad [17.10]$$

Varios aspectos de estos equilibrios son notables. Primero, aunque el ácido carbónico es un ácido diprótico, el ion carbonato (CO_3^{2-}) no es importante en este sistema. Segundo, uno de los componentes de este equilibrio, CO_2, es un gas, el cual proporciona un mecanismo para que el cuerpo ajuste los equilibrios. La eliminación de CO_2 por medio de la exhalación desplaza los equilibrios hacia la derecha, consumiendo iones H^+. Tercero, el sistema amortiguador de la sangre funciona a un pH de 7.4, el cual está muy alejado del valor de pK_{a1} del H_2CO_3 (6.1 a temperaturas fisiológicas). Para que el sistema amortiguador tenga un pH de 7.4, la razón [base]/[ácido] debe ser aproximadamente 20. En el plasma sanguíneo normal, las concentraciones de HCO_3^- y H_2CO_3 son aproximadamente 0.024 *M* y 0.0012 *M*, respectivamente. Como consecuencia, el sistema amortiguador tiene una gran capacidad para neutralizar el ácido adicional, pero una baja capacidad para neutralizar la base adicional.

Los órganos principales que regulan el pH del sistema amortiguador ácido carbónico-bicarbonato son los pulmones y los riñones. Cuando se eleva la concentración de CO_2, los equilibrios de la ecuación 17.10 se desplazan hacia la izquierda, lo que da lugar a la formación de más H^+ y a un descenso de pH. Este cambio es detectado por receptores en el cerebro que activan un reflejo para que la respiración sea más rápida y profunda, aumentando la velocidad de eliminación de CO_2 de los pulmones; así, los equilibrios se desplazan de regreso hacia la derecha. Cuando el pH sanguíneo es muy alto, los riñones eliminan HCO_3^- de la sangre. Esto desplaza los equilibrios hacia la izquierda, incrementando la concentración de H^+. Como resultado, el pH disminuye.

La regulación del pH del plasma sanguíneo se relaciona directamente con el transporte eficaz de O_2 hacia los tejidos corporales. La proteína hemoglobina, que se encuentra en los glóbulos rojos (▶ **FIGURA 17.5**), transporta oxígeno. La hemoglobina (Hb) se une reversiblemente con H^+ y O_2. Estas dos sustancias compiten por la Hb, lo cual puede representarse aproximadamente mediante el equilibrio:

$$HbH^+ + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 + H^+ \quad [17.11]$$

El oxígeno entra en la sangre a través de los pulmones, de donde pasa al interior de los glóbulos rojos y se une a la Hb. Cuando la sangre llega a un tejido en el cual la concentración de O_2 es baja, el equilibrio de la ecuación 17.11 se desplaza hacia la izquierda y el O_2 se libera.

Durante los periodos de ejercicio extenuante, tres factores colaboran para asegurar el suministro de O_2 a los tejidos activos. El papel de cada factor puede entenderse aplicando el principio de Le Châtelier a la ecuación 17.11:

1. Conforme se consume el O_2, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, liberando más O_2.
2. El metabolismo produce grandes cantidades de CO_2, el cual incrementa $[H^+]$ y ocasiona que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, liberando O_2.
3. Se eleva la temperatura corporal. Como la ecuación 17.11 es exotérmica, el aumento en la temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda, liberando O_2.

Además de los factores que causan la liberación de O_2 a los tejidos, el descenso del pH estimula un aumento en la velocidad de la respiración, lo que provee más O_2 y elimina CO_2. Sin esta elaborada serie de desplazamientos de equilibrio y cambios del pH, el O_2 de los tejidos se agotaría rápidamente, y estos ya no podrían continuar activos. En tales condiciones, la capacidad reguladora de la sangre y la exhalación de CO_2 a través de los pulmones son esenciales para cuidar que el pH no sea muy bajo como para desencadenar acidosis.

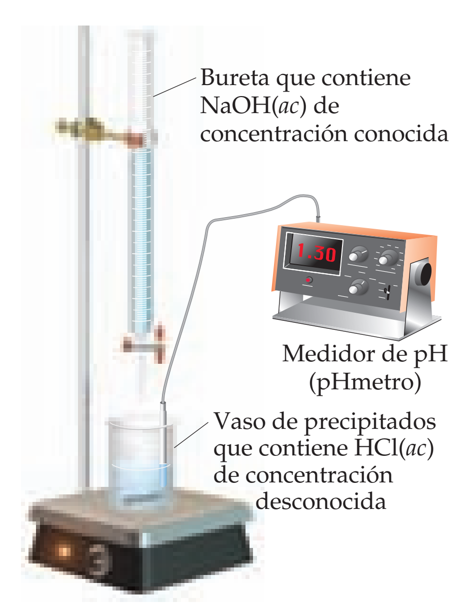
EJERCICIOS RELACIONADOS: 17.29 y 17.95



▲ **FIGURA 17.5 Glóbulos rojos.** Electromicrografía de barrido de glóbulos rojos viajando por una pequeña ramificación arterial.

IMAGINE

¿En qué dirección se espera que cambie el pH conforme se agregue NaOH a la disolución de HCl?



▲ **FIGURA 17.6 Medición del pH durante una titulación.**

17.3 TITULACIONES ÁCIDO-BASE

En una titulación ácido-base, una disolución que contiene una concentración conocida de una base se agrega poco a poco a un ácido (o el ácido se agrega a la base). (Sección 4.6) Los indicadores ácido-base pueden utilizarse para señalar el *punto de equivalencia* de una titulación (el punto en el que se han mezclado cantidades estequiométricamente equivalentes de un ácido y una base). Alternativamente, se puede utilizar un pHmetro para dar seguimiento al progreso de la reacción (◀ **FIGURA 17.6**), que produce una **curva de titulación de pH**, una gráfica del pH como una función del volumen del titulante agregado. La forma de la curva de titulación permite determinar el punto de equivalencia. La curva de titulación también ayuda a seleccionar los indicadores adecuados y a determinar la K_a del ácido débil o la K_b de la base débil que se está titulando.

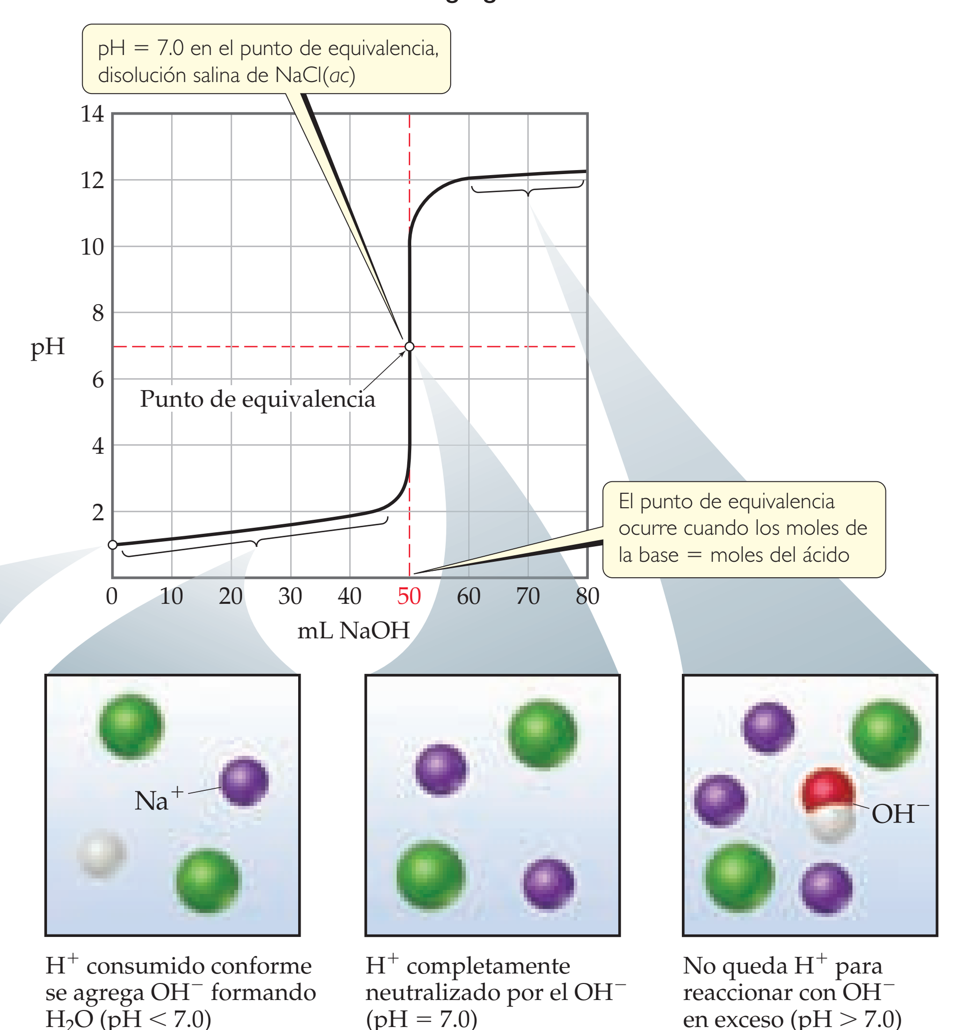
Para comprender por qué las curvas de titulación tienen ciertas formas características, se examinarán las curvas de tres tipos de titulaciones: **1.** ácido fuerte-base fuerte, **2.** ácido débil-base fuerte y **3.** ácido poliprótico-base fuerte. También se considerará brevemente cómo se relacionan estas curvas con aquellas que involucran a las bases débiles.

Titulaciones de ácido fuerte con base fuerte

Una curva de titulación producida cuando se agrega una base fuerte a un ácido fuerte tiene la forma general que se muestra en la ▼ **FIGURA 17.7**, la cual describe el cambio de pH que

IMAGINE

¿Qué volumen de NaOH(*ac*) se necesitaría para lograr el punto de equivalencia si la concentración de la base agregada fuera de 0.200 *M*?



▲ **FIGURA 17.7 Titulación de un ácido fuerte con una base fuerte.** La curva de titulación de pH de 50.0 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0.100 *M* con una disolución de NaOH(*ac*) 0.100 *M*. Por claridad, se omitieron las moléculas de agua de los esquemas moleculares.

ocurre cuando a 50.0 mL de HCl(*ac*) 0.100 *M* se agrega, poco a poco, una disolución acuosa de NaOH 0.100 *M*. El pH puede calcularse en varias etapas de la titulación. Para ayudar a entender estos cálculos, la curva se divide en cuatro regiones:

1. **El pH inicial**: El pH de la disolución antes de la adición de cualquier base está determinado por la concentración inicial del ácido fuerte. Para una disolución de HCl 0.100 *M*, $[H^+] = 0.100\ M$ y $pH = -\log(0.100) = 1.000$. Así, el pH inicial es bajo.
2. **Entre el pH inicial y el punto de equivalencia:** Conforme se agrega el NaOH, al principio el pH aumenta con lentitud y después rápidamente en la cercanía del punto de equivalencia. El pH antes del punto de equivalencia está determinado por la concentración del ácido aún no neutralizado. Este cálculo se ilustra en el ejercicio resuelto 17.6*a*).
3. **El punto de equivalencia**: En este punto un número de moles igual de NaOH y HCl han reaccionado, y dejan solo una disolución de su sal, NaCl. El pH de la disolución es 7.00 porque el catión de una base fuerte (en este caso, Na^+) y el anión de un ácido fuerte (en este caso, Cl^-) no son ácidos ni bases y, por lo tanto, no hay un efecto apreciable sobre el pH. (Sección 16.9)
4. **Después del punto de equivalencia**: El pH de la disolución después del punto de equivalencia está determinado por la concentración de NaOH en exceso en la disolución. Este cálculo se ilustra en el ejercicio resuelto 17.6*b*).

EJERCICIO RESUELTO 17.6 **Cálculo de pH para la titulación de un ácido fuerte con base fuerte**

Calcule el pH cuando se han agregado las siguientes cantidades de una disolución de NaOH 0.100 *M* a 50.0 mL de una disolución de HCl 0.100 *M*: ***a***) 49.0 mL y ***b***) 51.0 mL.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide calcular el pH en dos puntos de la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte. El primer punto se encuentra justo antes del punto de equivalencia; entonces, se espera que el pH esté determinado por la pequeña cantidad del ácido fuerte que aún no se ha neutralizado. El segundo punto está justo después del punto de equivalencia, así que se espera que este pH esté determinado por la pequeña cantidad de base fuerte en exceso.

Estrategia ***a***) Conforme la disolución de NaOH se agrega a la disolución de HCl, el $H^+(ac)$ reacciona con el $OH^-(ac)$ para formar H_2O. Tanto el Na^+ como el Cl^- son iones espectadores y tienen un efecto mínimo sobre el pH. Para determinar el pH de la disolución, primero debe determinarse cuántos moles de H^+ estaban presentes originalmente y cuántos moles de OH^- se agregaron. A continuación, se calcula cuántos moles de cada ion quedan después de la reacción de neutralización. Para obtener $[H^+]$, y por consiguiente el pH, también debe recordarse que el volumen de la disolución aumenta conforme se adiciona el titulante; por lo tanto, se diluye la concentración de todos los solutos presentes.

Solución El número de moles de H^+ en la disolución original de HCl está dado por el producto del volumen de la disolución y su molaridad:

$$(0.0500\ \text{L disoln})\left(\frac{0.100\ \text{mol H}^+}{1\ \text{L disoln}}\right) = 5.00 \times 10^{-3}\ \text{mol H}^+$$

Asimismo, el número de moles de OH^- en 49.0 mL de NaOH 0.100 *M* es

$$(0.0490\ \text{L disoln})\left(\frac{0.100\ \text{mol OH}^-}{1\ \text{L disoln}}\right) = 4.90 \times 10^{-3}\ \text{mol OH}^-$$

Como aún no se ha llegado al punto de equivalencia, hay más moles de H^+ presentes que de OH^-. Cada mol de OH^- reacciona con 1 mol de H^+. Utilizando la notación de la tabla introducida en el ejercicio resuelto 17.5, se tiene

	$H^+(ac)$	+ $OH^-(ac)$	$\longrightarrow$ $H_2O(l)$
Antes de la adición	5.00×10^{-3} mol	0	—
Adición		4.90×10^{-3} mol	
Después de la adición	0.10×10^{-3} mol	0	—

El volumen de la mezcla de reacción aumenta conforme se agrega la disolución de NaOH a la disolución de HCl. Así, en este punto de la titulación, el volumen en el matraz de titulación es

$$50.0\ \text{mL} + 49.0\ \text{mL} = 99.0\ \text{mL} = 0.0990\ \text{L}.$$

Entonces, la concentración de $H^+(ac)$ en el matraz es

$$[H^+] = \frac{\text{moles H}^+(ac)}{\text{litros de disoln}} = \frac{0.10 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0.09900\ \text{L}} = 1.0 \times 10^{-3}\ M$$

El pH correspondiente es

$$-\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3.00$$

Estrategia ***b***) Se procede de la misma forma que en el inciso *a*), pero ahora se pasa el punto de equivalencia y se tiene más OH^- en la disolución que H^+. Como antes, el número inicial de moles de cada reactivo está determinado por sus volúmenes y concentraciones. El reactivo presente en una cantidad estequiométrica menor (el reactivo limitante) se consume por completo, y queda un exceso de ion hidróxido.

Solución

	$H^+(ac)$ +	$OH^-(ac)$ ⟶	$H_2O(l)$
Antes de la adición	5.00×10^{-3} mol	0	—
Adición		5.10×10^{-3} mol	
Después de la adición	0	0.10×10^{-3} mol	—

En este caso, el volumen en el matraz de titulación es

$$50.0\ \text{mL} + 51.0\ \text{mL} = 101.0\ \text{mL} = 0.1010\ \text{L}$$

De este modo, la concentración de $OH^-(ac)$ en el matraz es

$$[OH^-] = \frac{\text{moles } OH^-(ac)}{\text{litros de disoln}} = \frac{0.10 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0.1010\ \text{L}} = 1.0 \times 10^{-3}\ M$$

y se tiene

$$\text{pOH} = -\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3.00$$

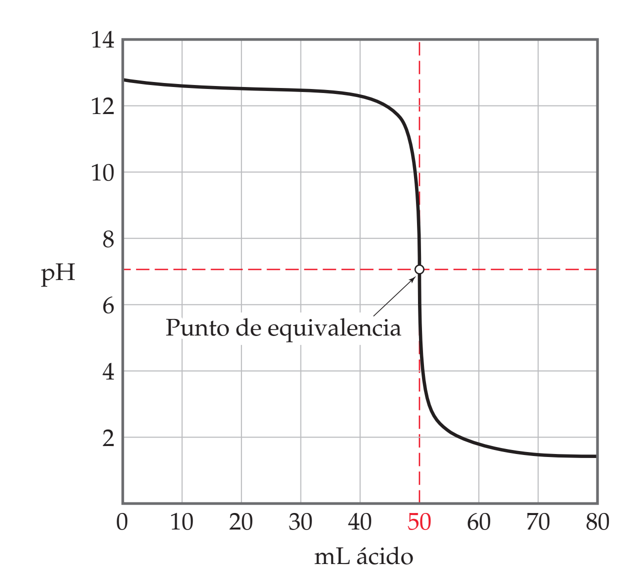
$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 3.00 = 11.00$$

Comentario Observe que el pH se incrementó por solo dos unidades de pH, de 1.00 (figura 17.7) a 3.00, después de que se agregaron los primeros 49.0 mL de disolución de NaOH, pero saltó ocho unidades de pH, de 3.00 a 11.00, conforme se agregaron 2.0 mL de disolución base cerca del punto de equivalencia. La rápida elevación del pH cerca del punto de equivalencia es una característica de las titulaciones que involucran ácidos y bases fuertes en concentraciones relativamente grandes.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el pH cuando se han agregado las siguientes cantidades de HNO_3 0.100 M a 25.0 mL de una disolución de KOH 0.100 M: ***a***) 24.9 mL, ***b***) 25.1 mL.

Respuestas: ***a***) 10.30, ***b***) 3.70



▲ **FIGURA 17.8 Titulación de una base fuerte con un ácido fuerte.** Curva de pH para la titulación de 50.0 mL de una disolución de una base fuerte 0.100 M con una disolución de un ácido fuerte 0.100 M.

La titulación de una disolución de una base fuerte con una disolución de un ácido fuerte produciría una curva análoga de pH contra ácido agregado. Sin embargo, en este caso, el pH sería elevado al comienzo de la titulación y bajo al final de esta (◀ **FIGURA 17.8**).

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia cuando se utiliza HNO_3 0.10 M para titular un volumen de una disolución que contiene 0.30 g de KOH?

Titulaciones de ácido débil con base fuerte

La curva de titulación de un ácido débil con una base fuerte es similar a la curva en la figura 17.7. Por ejemplo, considere la curva de la titulación de 50.0 mL de disolución acuosa de ácido acético 0.100 M con NaOH(ac) 0.100 M que se muestra en la ▶ **FIGURA 17.9**. Se puede calcular el pH en los puntos de esta curva, utilizando los principios ya explicados, lo que significa dividir otra vez la curva en cuatro regiones:

1. **El pH inicial:** Se emplea K_a para calcular este pH, como se muestra en la sección 16.6. El pH calculado del CH_3COOH 0.100 M es 2.89.
2. **Entre el pH inicial y el punto de equivalencia:** Antes de alcanzar el punto de equivalencia, el ácido se está neutralizando, y su base conjugada se está formando:

$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \qquad [17.12]$$

Así, la disolución contiene una mezcla de CH_3COOH y CH_3COO^-. Calcular el pH en esta región implica dos etapas. Primero, se considera la reacción de neutralización entre CH_3COOH y OH^- para determinar $[CH_3COOH]$ y $[CH_3COO^-]$. Después, se calcula el pH de este par amortiguador utilizando los procedimientos desarrollados en las secciones 17.1 y 17.2. El procedimiento general se presenta en el diagrama de la ▶ **FIGURA 17.10** y se ilustra en el ejercicio resuelto 17.7.

IMAGINE

Si el ácido acético, titulado aquí, se reemplazara por ácido clorhídrico, ¿cambiaría la cantidad de base necesaria para alcanzar el punto de equivalencia? ¿Cambiaría el pH en el punto de equivalencia?

El cambio de pH cerca del punto de equivalencia es menor que en una titulación ácido fuerte-base fuerte

pH

14
12
10
8
6
4
2

Punto de equivalencia

pH > 7.0 en el punto de equivalencia porque CH_3COO^- es una base débil

El punto de equivalencia ocurre cuando los moles de base = moles de ácido

0 10 20 30 40 50 60 70 80

mL NaOH

CH_3COOH

CH_3COO^-

Na^+

OH^-

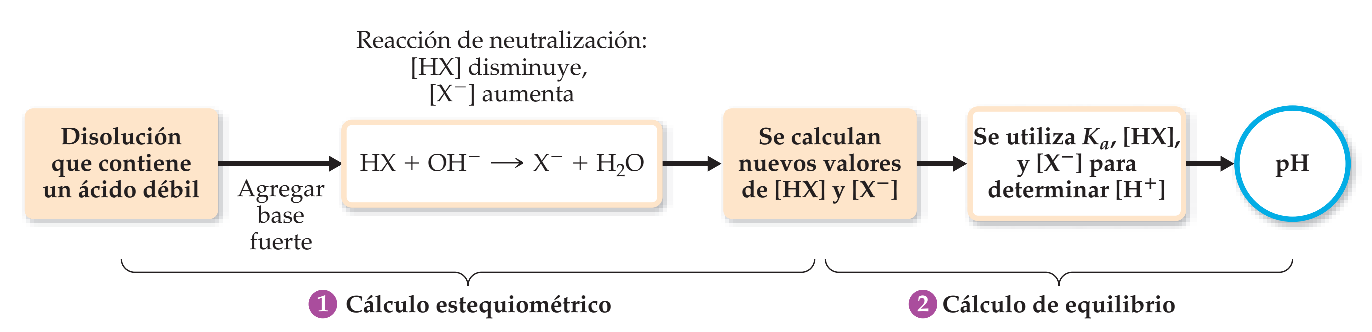
$CH_3COOH(ac)$ Disolución antes de la titulación

El OH^- agregado convierte parte del $CH_3COOH(ac)$ en $CH_3COO^-(ac)$, formando una disolución amortiguadora de pH

El ácido completamente neutralizado por la base agregada, resulta en una disolución de la sal $CH_3COONa(ac)$

No existe ácido para reaccionar con el OH^- en exceso

▲ **FIGURA 17.9 Titulación de un ácido débil con una base fuerte.** Curva de pH para la titulación de 50.0 mL de una disolución de ácido acético 0.100 *M* con una disolución de NaOH(*ac*) 0.100 M. Por claridad, se omitieron las moléculas de agua de los dibujos moleculares.



▲ **FIGURA 17.10 Procedimiento para calcular el pH cuando un ácido débil se neutraliza parcialmente mediante una base fuerte.**

3. **El punto de equivalencia**: Se alcanza después de agregar 50.0 mL de NaOH 0.100 *M* a los 50.0 mL de CH_3COOH 0.100 *M*. En este punto, 5.00×10^{-3} moles de NaOH reaccionan por completo con 5.00×10^{-3} moles de CH_3COOH para formar 5.00×10^{-3} moles de CH_3COONa. El ion Na^+ de esta sal no tiene un efecto significativo sobre el pH. Sin embargo, el ion CH_3COO^- es una base débil y el pH en el punto de equivalencia es, por lo tanto, mayor que 7. En general, el pH en el punto de equivalencia siempre está por arriba de 7 en una titulación de ácido débil con base fuerte, porque el anión de la sal formada es una base débil. El procedimiento para calcular el pH de la disolución de una base débil se describió en la sección 16.7 y se muestra en el ejercicio resuelto 17.8.
4. **Después del punto de equivalencia (base en exceso):** En esta región, la $[OH^-]$ que proviene de la reacción de CH_3COO^- con agua es insignificante comparada con la $[OH^-]$ del NaOH en exceso. Así, el pH está determinado por la concentración de OH^- proveniente del NaOH en exceso. Por lo tanto, el método para calcular el pH en esta región es semejante al que se ilustra en el ejercicio resuelto 17.6*b*). Así, la adición de 51.0 mL de NaOH 0.100 *M* a 50.0 mL de HCl 0.100 *M* o CH_3COOH 0.100 *M* produce el mismo pH, 11.00. Observe que en las figuras 17.7 y 17.9 las curvas de titulación del ácido fuerte y del ácido débil son iguales después del punto de equivalencia.

EJERCICIO RESUELTO 17.7 Cálculo del pH en una titulación de ácido débil con base fuerte

Calcule el pH de la disolución formada cuando se agregan 45.0 mL de NaOH(*ac*) 0.100 *M* a 50.0 mL de CH_3COOH(*ac*) 0.100 *M* ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$).

SOLUCIÓN

Análisis Se pide calcular el pH antes del punto de equivalencia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte.

Estrategia Primero se debe determinar el número de moles de CH_3COOH y CH_3COO^- que están presentes después de la reacción de neutralización. Entonces se calcula el pH utilizando la K_a, $[CH_3COOH]$ y $[CH_3COO^-]$.

Solución *Cálculo estequiométrico*: El producto del volumen y la concentración de cada disolución da el número de moles de cada reactivo presente antes de la neutralización:

$$(0.0500 \text{ L disoln})\left(\frac{0.100 \text{ mol } CH_3COOH}{1 \text{ L disoln}}\right) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol } CH_3COOH$$

$$(0.0450 \text{ L disoln})\left(\frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L disoln}}\right) = 4.50 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

Los 4.50×10^{-3} moles de NaOH consumen 4.50×10^{-3} moles de CH_3COOH:

	$CH_3COOH(ac)$	+ $OH^-(ac)$	⟶ $CH_3COO^-(ac)$	+ $H_2O(l)$
Antes de la adición	5.00×10^{-3} mol	0	0	—
Adición		4.50×10^{-3} mol		
Después de la adición	0.50×10^{-3} mol	0	4.50×10^{-3} mol	—

El volumen total de la disolución es

$$45.0 \text{ mL} + 50.0 \text{ mL} = 95.0 \text{ mL} = 0.0950 \text{ L}$$

Por lo tanto, las molaridades resultantes de CH_3COOH y CH_3COO^- después de la reacción son

$$[CH_3COOH] = \frac{0.50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.0950 \text{ L}} = 0.0053\ M$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{4.50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.0950 \text{ L}} = 0.0474\ M$$

Cálculo de equilibrio: El equilibrio entre CH_3COOH y CH_3COO^- debe cumplir la expresión de la constante de equilibrio para CH_3COOH:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Al despejar $[H^+]$, resulta

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = (1.8 \times 10^{-5}) \times \left(\frac{0.0053}{0.0474}\right) = 2.0 \times 10^{-6}\ M$$

$$pH = -\log(2.0 \times 10^{-6}) = 5.70$$

Comentario También se podría calcular el pH utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) Calcule el pH de la disolución que se forma al agregar 10.0 mL de $NaOH(ac)$ 0.050 M a 40.0 mL de ácido benzoico (C_6H_5COOH, $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$) 0.0250 M. ***b***) Calcule el pH de la disolución que se forma al agregar 10.0 mL de $HCl(ac)$ 0.100 M a 20.0 mL de $NH_3(ac)$ 0.100 M.

Respuestas: ***a***) 4.20, ***b***) 9.26

Para seguir la evolución del pH como una función de la base agregada, se puede calcular el pH en el punto de equivalencia.

EJERCICIO RESUELTO 17.8 Cálculo del pH en el punto de equivalencia de una titulación de ácido débil con base fuerte

Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de 50.0 mL de $CH_3COOH(ac)$ 0.100 M con $NaOH(ac)$ 0.100 M.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar el pH en el punto de equivalencia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte. Como la neutralización de un ácido débil produce su anión, el cual es una base débil, se espera que el pH en el punto de equivalencia sea mayor que 7.

Estrategia En el punto de equivalencia, el número inicial de moles de ácido acético es igual al número de moles del ion acetato. Se emplea el volumen de la disolución en el punto de equivalencia para calcular la concentración del ion acetato. Como el ion acetato es una base débil, se puede calcular el pH utilizando K_b y $[CH_3COO^-]$.

Solución El número de moles de ácido acético en la disolución inicial se obtiene a partir del volumen y la molaridad de la disolución:

$$\text{Moles} = M \times L = (0.100\ \text{mol})/\text{L}(0.0500\ \text{L}) = 5.00 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ CH_3COOH$$

Por lo tanto, se forman 5.00×10^{-3} moles de $[CH_3COO^-]$. Se necesitarán 50.0 mL de NaOH para alcanzar al punto de equivalencia (figura 17.9). El volumen de esta disolución de sal en el punto de equivalencia es la suma de los volúmenes del ácido y la base, 50.0 mL + 50.0 mL = 100.0 mL. Así, la concentración de CH_3COO^- es

$$[CH_3COO^-] = \frac{5.00 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0.1000\ \text{L}} = 0.0500\ M$$

El ion CH_3COO^- es una base débil:

$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$

La K_b del CH_3COO^- puede calcularse a partir del valor de K_a de su ácido conjugado, $K_b = K_w/K_a = (1.0 \times 10^{-14})/(1.8 \times 10^{-5}) = 5.6 \times 10^{-10}$. Utilizando la expresión de K_b, se obtiene

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{(x)(x)}{0.0500-x} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Haciendo la aproximación de que $0.0500 - x \simeq 0.0500$, y despejando x, se obtiene $x = [OH^-] = 5.3 \times 10^{-6}\ M$, lo que da un pOH = 5.28 y un pH = 8.72.

Comprobación El pH está por arriba de 7, como se esperaba para la sal que se produce por la reacción de un ácido débil y una base fuerte.

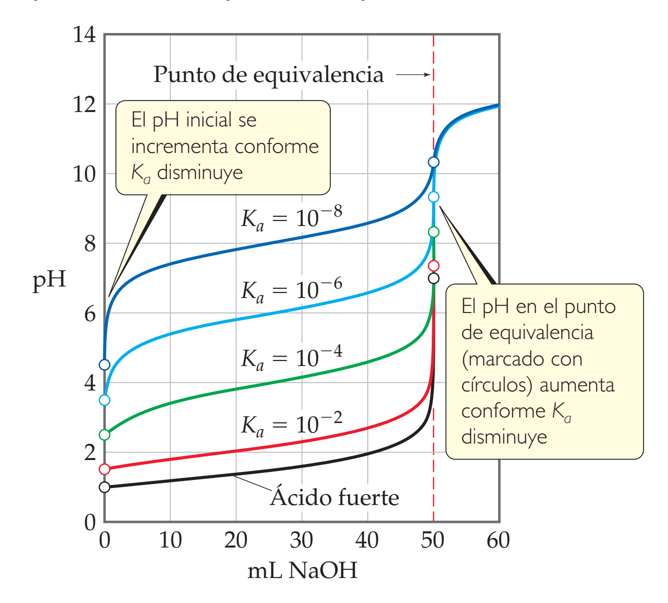
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el pH en el punto de equivalencia cuando ***a***) 40.0 mL de ácido benzoico 0.025 M (C_6H_5COOH, $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$) se titulan con NaOH 0.050 M; ***b***) 40.0 mL de NH_3 0.100 M se titulan con HCl 0.100 M.

Respuestas: ***a***) 8.21, ***b***) 5.28

IMAGINE

¿Cómo cambia el pH en el punto de equivalencia cuando al titular el ácido se hace más débil? ¿Cuánto cambia el volumen de NaOH(*ac*) necesario para alcanzar el punto de equivalencia?



▲ **FIGURA 17.11 Familia de curvas que muestra el efecto de la intensidad ácida sobre las características de la curva de titulación cuando se titula un ácido con una base fuerte.** Cada curva representa la titulación de 50.0 mL de ácido 0.10 *M* con NaOH 0.10 *M*.

La curva de titulación correspondiente a la titulación de un ácido débil con una base fuerte (figura 17.9) difiere de la curva para titulaciones de un ácido fuerte con una base fuerte (figura 17.7) en tres formas notables:

1. La disolución del ácido débil tiene un pH inicial mayor que una disolución de un ácido fuerte de la misma concentración.
2. El cambio de pH en la parte de rápida elevación de la curva cerca del punto de equivalencia es menor para el ácido débil que para el ácido fuerte.
3. Para la titulación ácido débil, el pH en el punto de equivalencia está por arriba de 7.00.

Cuanto más débil sea el ácido, más pronunciadas se vuelven estas diferencias. Para ilustrar esto, considere la familia de curvas de titulación que se muestra en la ◀ **FIGURA 17.11**. Observe que el pH inicial aumenta conforme el ácido se vuelve más débil (es decir, conforme K_a se vuelve más pequeña), y que el cambio de pH cerca del punto de equivalencia se vuelve menos marcado. Aún más, el pH en el punto de equivalencia crece de forma uniforme conforme K_a disminuye, debido a que se incrementa la magnitud de la base conjugada del ácido débil. Es prácticamente imposible determinar el punto de equivalencia cuando pK_a es 10 o mayor porque el cambio de pH es gradual y demasiado pequeño.

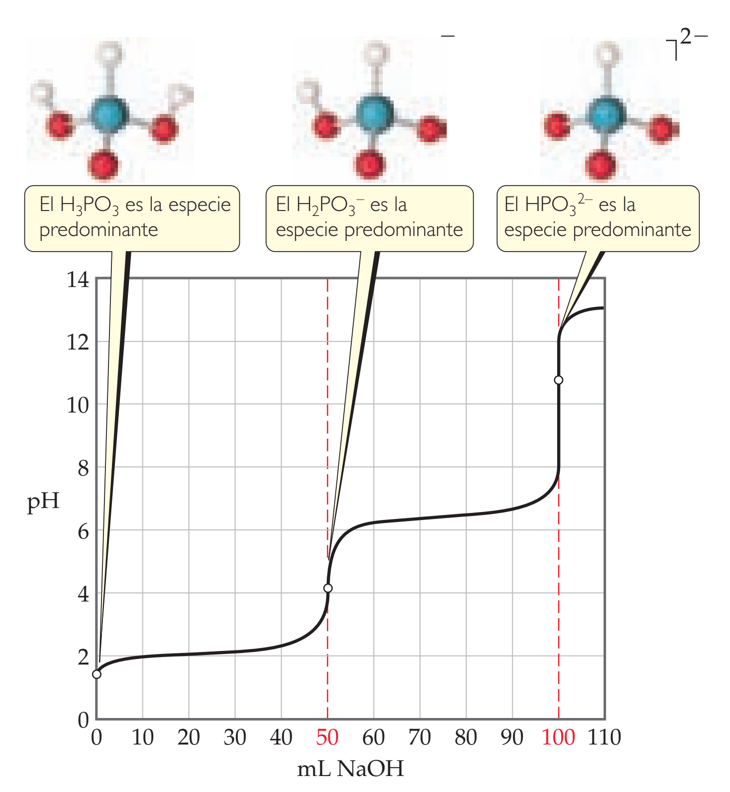
Titulaciones de ácidos polipróticos

Cuando los ácidos débiles contienen más de un átomo de H ionizable, la reacción con OH^- ocurre en una serie de etapas. Por ejemplo, la neutralización del H_3PO_3 procede en dos etapas (capítulo 16, ejercicio de integración resuelto):

$$H_3PO_3(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2PO_3^-(ac) + H_2O(l) \quad [17.13]$$

$$H_2PO_3^-(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow HPO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) \quad [17.14]$$

Cuando las etapas de neutralización de un ácido poliprótico o de una base polibásica están suficientemente separadas, la titulación tiene múltiples puntos de equivalencia. La ▼ **FIGURA 17.12** muestra los dos puntos de equivalencia correspondientes a las ecuaciones 17.13 y 17.14.



▶ **FIGURA 17.12 Curva de titulación para un ácido diprótico.** La curva muestra el cambio de pH cuando 50.0 mL de H_3PO_3 0.10 *M* se titulan con NaOH 0.10 *M*.

PIÉNSELO UN POCO

Elabore un esquema de la curva de titulación aproximada para una titulación de Na_2CO_3 con HCl.

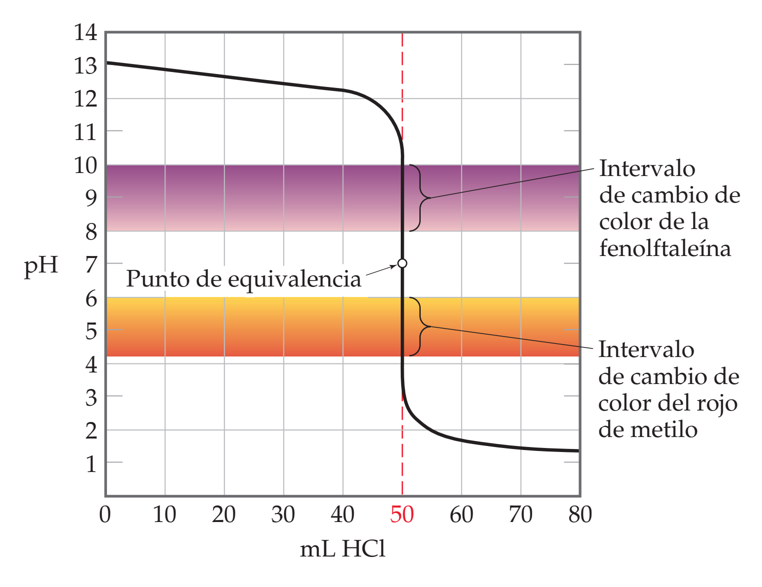
Titulación con un indicador ácido-base para detectar el punto de equivalencia

A menudo, en una titulación ácido-base se utiliza un indicador en lugar del pHmetro. De manera óptima, un indicador debería cambiar de color en el punto de equivalencia de una titulación. Sin embargo, en la práctica, eso es innecesario. El pH cambia mucho cerca del punto de equivalencia, y en esta región una gota de titulante puede cambiar el pH en varias unidades. Así, un indicador con su cambio de color en cualquier parte del rápido cambio de la curva de titulación da una medida suficientemente exacta del volumen del titulante requerido para lograr el punto de equivalencia. El punto en una titulación donde el indicador cambia de color se llama *punto final* (o *punto extremo*) para distinguirlo del muy cercano punto de equivalencia.

La ▶ **FIGURA 17.13** muestra la curva de la titulación de una base fuerte (NaOH) con un ácido fuerte (HCl). Al observar la parte vertical de la curva, se sabe que el pH cambia mucho, de 11 a 3 cerca del punto de equivalencia. En consecuencia, un indicador para esta titulación puede cambiar de color en cualquier parte de este intervalo. La mayoría de las titulaciones ácido fuerte-base fuerte se realizan empleando fenolftaleína como indicador, porque cambia de color en este intervalo (véase la figura 16.8, página 664). Otros indicadores también serían satisfactorios, incluyendo el rojo de metilo, el cual, como muestra la banda de color inferior en la figura 17.13, cambia de color en el intervalo de pH de 4.2 a 6.0 (véase la figura 16.8, página 664).

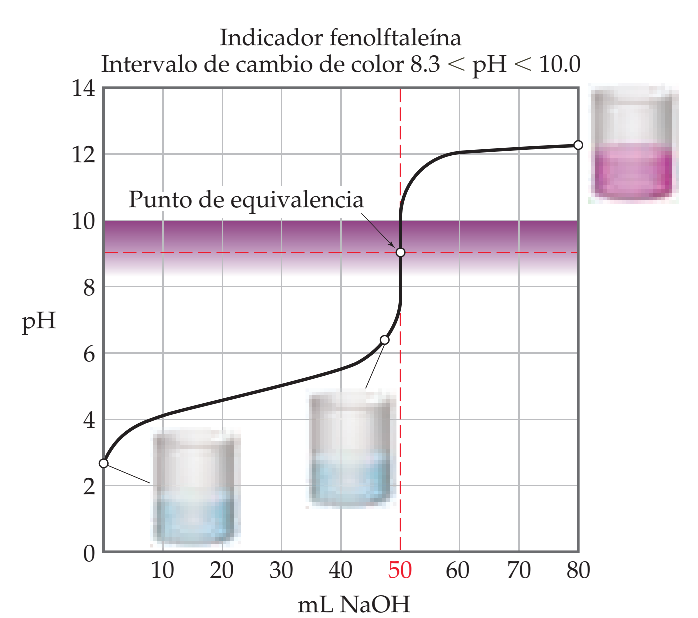
IMAGINE

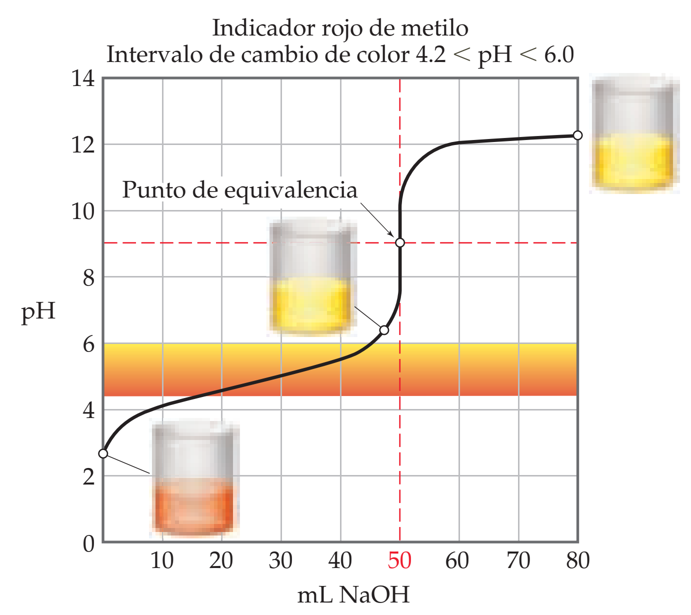
¿El rojo de metilo es un conveniente indicador cuando se titula un ácido fuerte con una base fuerte? Explique su respuesta.



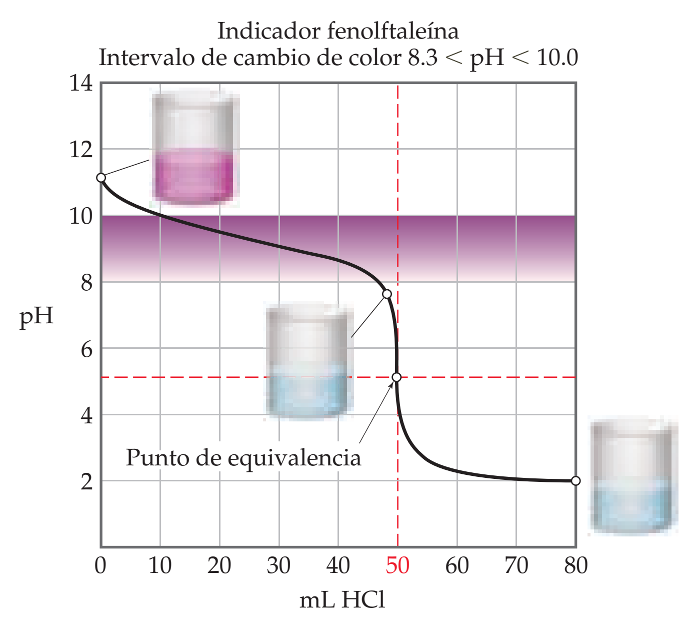
▲ **FIGURA 17.13 Empleo de indicadores de color para la titulación de una base fuerte con un ácido fuerte.** Tanto la fenolftaleína como el rojo de metilo cambian de color en la parte de rápido cambio de la curva de titulación.

Como se indica en la discusión de la figura 17.11, debido a que el cambio de pH cerca del punto de equivalencia se vuelve más pequeño conforme disminuye K_a, la elección del indicador para una titulación ácido débil-base fuerte es más crucial que para una titulación ácido fuerte-base fuerte. Por ejemplo, cuando se titula CH_3COOH 0.100 M ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) con NaOH 0.100 M, el pH aumenta rápido solo sobre el intervalo de pH de aproximadamente 7 a 11 (▼ **FIGURA 17.14**). Por lo tanto, la fenolftaleína es un indicador ideal porque cambia de

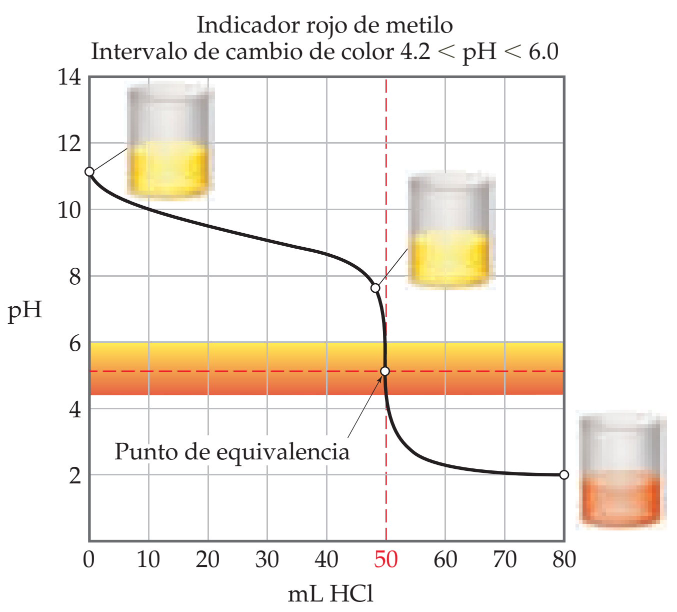




▲ **FIGURA 17.14 Indicadores adecuados e inadecuados para la titulación de un ácido débil con una base fuerte.**



Indicador no satisfactorio porque cambia de color antes de lograr el punto de equivalencia



Indicador adecuado porque el punto de equivalencia cae dentro del intervalo de cambio de color

▲ **FIGURA 17.15 Indicadores adecuados e inadecuados para la titulación de una base débil con un ácido fuerte.**

color en un intervalo de pH de entre 8.3 y 10.0, cerca del pH en el punto de equivalencia. Sin embargo, el rojo de metilo es una elección desafortunada, ya que su cambio de color, de 4.2 a 6.0, inicia mucho antes de alcanzar el punto de equivalencia.

La titulación de una base débil (como el NH_3 0.100 *M*) con una disolución de un ácido fuerte (como el HCl 0.100 *M*) origina la curva de titulación que se muestra en la ▲ **FIGURA 17.15**. En este ejemplo, el punto de equivalencia ocurre en un pH de 5.28. Así, el rojo de metilo es un indicador ideal, pero la fenolftaleína sería una elección inadecuada.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué la elección de un indicador resulta más crucial para una titulación ácido débil-base fuerte que para una titulación ácido fuerte-base fuerte?

17.4 EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD

Los equilibrios que hemos considerado hasta ahora en el capítulo involucran ácidos y bases. Además, han sido homogéneos; es decir, todas las especies están en la misma fase. En lo que resta del capítulo, se considerarán los equilibrios implicados en la disolución o precipitación de compuestos iónicos. Estas reacciones son heterogéneas.

La disolución y la precipitación ocurren en nuestro interior y a nuestro alrededor. Por ejemplo, el esmalte de los dientes se disuelve en disoluciones ácidas, ocasionando las caries, y la precipitación de ciertas sales en nuestros riñones produce cálculos renales. Las aguas de la Tierra contienen sales que se han disuelto durante su paso por la superficie y al atravesar el suelo. La precipitación de $CaCO_3$ del agua subterránea es responsable de la formación de estalactitas y estalagmitas dentro de las cavernas de piedra caliza.

En una explicación anterior de las reacciones de precipitación, se consideraron algunas reglas generales para predecir la solubilidad de las sales comunes en agua. ∞ (Sección 4.2) Estas reglas dan una percepción cualitativa acerca de si un compuesto tiene baja o alta solubilidad en agua. Sin embargo, al considerar los equilibrios de solubilidad es posible hacer predicciones cuantitativas sobre la solubilidad.

La constante del producto de solubilidad, K_{ps}

Recuerde que una *disolución saturada* es aquella en la que la disolución está en contacto con soluto no disuelto. ∞ (Sección 13.2) Por ejemplo, considere una disolución acuosa saturada de $BaSO_4$ en contacto con $BaSO_4$ sólido. Como el sólido es un compuesto iónico, se trata de

un electrolito fuerte y, al disolverse en agua, produce iones $Ba^{2+}(ac)$ y $SO_4^{2-}(ac)$, estableciendo con facilidad el equilibrio

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \qquad [17.15]$$

Como en cualquier otro equilibrio, el grado en que ocurre esta reacción de disolución se expresa mediante la magnitud de la constante de equilibrio. Debido a que esta ecuación de equilibrio describe la disolución de un sólido, la constante de equilibrio indica qué tan soluble es el sólido en el agua, por lo que se le conoce como **constante del producto de solubilidad** (o simplemente **producto de solubilidad**). Se indica como K_{ps}, donde *ps* significa producto de solubilidad.

La expresión de la constante de equilibrio para el equilibrio entre un sólido y una disolución acuosa de sus iones componentes se escribe de acuerdo con las reglas que se aplican a cualquier expresión de la constante de equilibrio. Sin embargo, recuerde que los sólidos no aparecen en las expresiones de la constante de equilibrio en los equilibrios heterogéneos. (Sección 15.4) Así, la expresión del producto de solubilidad para el $BaSO_4$, la cual se basa en la ecuación 17.15, es

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \qquad [17.16]$$

En general, *el producto de solubilidad K_{ps} de un compuesto es igual al producto de la concentración de los iones involucrados en el equilibrio, cada una elevada a la potencia de su coeficiente en la ecuación de equilibrio*. El coeficiente de cada ion en la ecuación de equilibrio también es igual a su subíndice en la fórmula química del compuesto.

Los valores de K_{ps} a 25 °C para muchos sólidos iónicos aparecen tabulados en el apéndice D. El valor de K_{ps} para el $BaSO_4$ es 1.1×10^{-10}, un número muy pequeño que indica que solo una cantidad muy pequeña del sólido se disuelve en agua a 25 °C.

EJERCICIO RESUELTO 17.9 Escritura de expresiones del producto de solubilidad (K_{ps})

Escriba la expresión para la constante del producto de solubilidad para el CaF_2 y consulte el valor de la K_{ps} correspondiente en el apéndice D.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide escribir una expresión de la constante de equilibrio para el proceso de disolución del CaF_2 en agua.

Estrategia Aplicar las reglas generales para escribir una expresión de la constante de equilibrio, excluyendo el reactivo sólido de la expresión. Se supone que el compuesto se disocia por completo en sus iones componentes:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac)$$

Solución La expresión para K_{ps} es

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2$$

El apéndice D da 3.9×10^{-11} para K_{ps}.

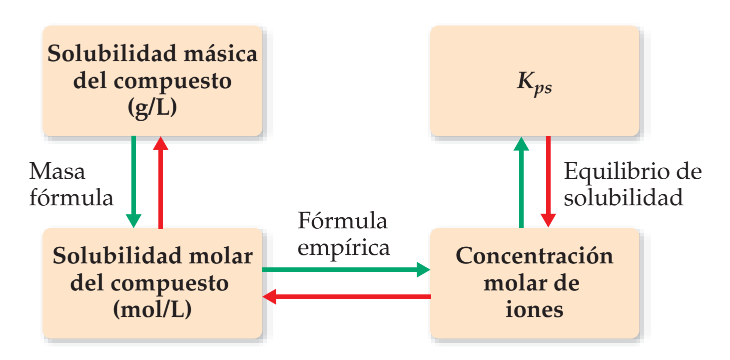
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba las expresiones de la constante del producto de solubilidad y los valores de K_{ps} (del apéndice D) para ***a***) carbonato de bario, ***b***) sulfato de plata.

Respuestas: ***a***) $K_{ps} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = 5.0 \times 10^{-9}$, ***b***) $K_{ps} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-5}$

Solubilidad y K_{ps}

Es importante distinguir cuidadosamente entre la solubilidad y la constante del producto de solubilidad. La solubilidad de una sustancia es la cantidad que se disuelve para formar una disolución saturada. (Sección 13.2) La solubilidad con frecuencia se expresa en gramos de soluto por litro de disolución (g/L). La *solubilidad molar* es el número de moles de soluto que se disuelve durante la formación de un litro de disolución saturada del soluto (mol/L). La constante del producto de solubilidad (K_{ps}) es la constante de equilibrio para el equilibrio entre un sólido iónico y su disolución saturada, y es un número sin unidades. Así, la magnitud de K_{ps} es una medida de qué cantidad del sólido se disuelve para formar una disolución saturada.



▲ **FIGURA 17.16 Procedimiento de conversión entre solubilidad y K_{ps}.** Se inicia con la solubilidad másica, siguiendo las flechas verdes para determinar K_{ps}. Empezando por K_{ps}, se siguen las flechas rojas para obtener la solubilidad molar o la solubilidad másica.

PIÉNSELO UN POCO

Sin efectuar cálculos, prediga cuál de estos compuestos tiene la solubilidad molar más grande en agua: AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$), AgBr ($K_{ps} = 5.0 \times 10^{-13}$) o AgI ($K_{ps} = 8.3 \times 10^{-17}$).

La solubilidad de una sustancia puede cambiar considerablemente en respuesta a diversos factores. Por ejemplo, las solubilidad de los hidróxidos, como el $Mg(OH)_2$, depende en gran medida del pH de la disolución. La solubilidad también se ve afectada por las concentraciones de otros iones en la disolución, especialmente iones comunes. En otras palabras, el valor de la solubilidad de un soluto dado puede cambiar conforme cambian las otras especies en la disolución, y de hecho lo hace. En contraste, la constante del producto de solubilidad, K_{ps}, solo tiene un valor para un soluto dado a cualquier temperatura específica.* La ◀ **FIGURA 17.16** resume las relaciones entre las varias expresiones de la solubilidad y K_{ps}.

EJERCICIO RESUELTO 17.10 Cálculo de K_{ps} a partir de la solubilidad

Se agrega cromato de plata sólido al agua pura a 25 °C, y parte del sólido queda sin disolver. La mezcla se agita durante varios días para asegurar que se alcance el equilibrio entre el $Ag_2CrO_4(s)$ no disuelto y la disolución. El análisis de la disolución en equilibrio muestra que la concentración del ion plata es 1.3×10^{-4} *M*. Suponiendo que el Ag_2CrO_4 se disocia completamente en el agua y que no hay otros equilibrios importantes que involucren a los iones Ag^+ o CrO_4^{2-} en la disolución, calcule la K_{ps} de este compuesto.

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene la concentración de equilibrio de Ag^+ en una disolución saturada de Ag_2CrO_4 y se pide determinar el valor de K_{ps} para el Ag_2CrO_4.

Estrategia La ecuación de equilibrio y la expresión para K_{ps} son

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(ac) + CrO_4^{2-}(ac) \qquad K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

Para calcular K_{ps} se necesitan las concentraciones de equilibrio de Ag^+ y CrO_4^{2-}. Se sabe que en equilibrio $[Ag^+] = 1.3 \times 10^{-4}$ *M*. Los iones Ag^+ y CrO_4^{2-} de la disolución provienen del Ag_2CrO_4 que se disuelve. Así, se puede utilizar $[Ag^+]$ para calcular $[CrO_4^{2-}]$.

Solución A partir de la fórmula química del cromato de plata, se sabe que debe haber 2 iones Ag^+ en la disolución por cada ion CrO_4^{2-} en la disolución. En consecuencia, la concentración de CrO_4^{2-} es la mitad de la concentración de Ag^+:

$$[CrO_4^{2-}] = \left(\frac{1.3 \times 10^{-4}\text{ mol } Ag^+}{\text{L}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol } CrO_4^{2-}}{2 \text{ mol } Ag^+}\right) = 6.5 \times 10^{-5}\,M$$

y K_{ps} es

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (1.3 \times 10^{-4})^2(6.5 \times 10^{-5}) = 1.1 \times 10^{-12}$$

Comprobación Se obtiene un valor pequeño, como se espera para una sal ligeramente soluble. Además, el valor calculado concuerda bien con el que se indica en el apéndice D, 1.2×10^{-12}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

A 25 °C, se prepara una disolución saturada de $Mg(OH)_2$ en contacto con $Mg(OH)_2(s)$ no disuelto. Se encuentra que el pH de la disolución es de 10.17. Suponiendo que el $Mg(OH)_2$ se disocia completamente en agua y que no hay otros equilibrios simultáneos que involucren a los iones Mg^{2+} o OH^-, calcule K_{ps} para este compuesto.

Respuesta: 1.6×10^{-12}

*Esto es estrictamente cierto solo para las disoluciones muy diluidas; los valores de las K_{ps} se ven alterados de cierta forma cuando aumenta la concentración de las sustancias iónicas en agua. Sin embargo, se despreciarán estos efectos, los cuales se toman en cuenta solo en los trabajos que requieren una exactitud excepcional.

En principio, es posible utilizar el valor de la K_{ps} de una sal para calcular la solubilidad en diversas condiciones. En la práctica, se debe tener mucho cuidado al hacerlo por las razones indicadas en el recuadro "Una mirada de cerca: Limitaciones de los productos de solubilidad", al final de esta sección. La concordancia entre la solubilidad medida y la calculada a partir de la K_{ps}, en general, es mejor en el caso de las sales cuyos iones tienen cargas bajas (1+ y 1−) y que no se hidrolizan.

EJERCICIO RESUELTO 17.11 Cálculo de la solubilidad a partir de K_{ps}

La K_{ps} de CaF_2 es 3.9×10^{-11} a 25 °C. Suponiendo que CaF_2 se disocia por completo al disolverlo y que no hay otros equilibrios importantes que influyan en su solubilidad, obtenga la solubilidad del CaF_2 en gramos por litro.

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene la K_{ps} de CaF_2 y se pide determinar la solubilidad. Recuerde que la solubilidad de una sustancia es la cantidad máxima que puede disolverse en una cantidad dada de un disolvente, mientras que la constante del producto de solubilidad, K_{ps}, es una constante de equilibrio.

Estrategia Para ir de K_{ps} a la solubilidad, se siguen los pasos indicados por las flechas rojas de la figura 17.16. Primero se escribe la ecuación química para la disolución y se elabora una tabla con las concentraciones iniciales y de equilibrio. Después se utiliza la expresión de la constante de equilibrio. En este caso se conoce K_{ps}, y así se despejan las concentraciones de los iones en la disolución. Una vez determinadas estas concentraciones, se emplea la masa fórmula para obtener la solubilidad en g/L.

Solución Suponga que inicialmente nada de la sal se ha disuelto, y después x moles/litro de CaF_2 se disocian por completo cuando se alcanza el equilibrio.

	$CaF_2(s)$ $\rightleftharpoons$	$Ca^{2+}(ac)$ +	$2\,F^-(ac)$
Inicial	—	0	0
Cambio	—	$+x\,M$	$+2x\,M$
Equilibrio	—	$x\,M$	$2x\,M$

La estequiometría del equilibrio indica que se producen $2x$ moles/litro de F^- por cada x moles/litro de CaF_2 que se disuelven. Ahora se utiliza la expresión de K_{ps} y se sustituyen las concentraciones de equilibrio para despejar el valor de x:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (x)(2x)^2 = 4x^3 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{3.9 \times 10^{-11}}{4}} = 2.1 \times 10^{-4}$$

(Recuerde que $\sqrt[3]{y} = y^{1/3}$. Para calcular la raíz cúbica de un número, puede emplear la función y^x de su calculadora, con $x = \frac{1}{3}$). Así, la solubilidad molar de CaF_2 es 2.1×10^{-4} mol/L.

La masa de CaF_2 que se disuelve en agua para formar un litro de disolución es

$$\left(\frac{2.1 \times 10^{-4}\ \text{mol CaF}_2}{1\ \text{L disoln}}\right)\left(\frac{78.1\ \text{g CaF}_2}{1\ \text{mol CaF}_2}\right) = 1.6 \times 10^{-2}\ \text{g CaF}_2/\text{L disoln}$$

Comprobación Se espera un número pequeño para la solubilidad de una sal ligeramente soluble. Al invertir los cálculos, debería ser posible recalcular el producto de solubilidad: $K_{ps} = (2.1 \times 10^{-4})(4.2 \times 10^{-4})^2 = 3.7 \times 10^{-11}$, muy cercano al valor dado en el enunciado del problema, K_{ps}, 3.9×10^{-11}.

Comentario Como F^- es el anión de un ácido débil, podría esperarse que la hidrólisis del ion afecte la solubilidad de CaF_2. Sin embargo, la basicidad de F^- es tan pequeña ($K_b = 1.5 \times 10^{-11}$) que la hidrólisis ocurre solo hasta cierto punto y no influye significativamente en la solubilidad. La solubilidad reportada es de 0.017 g/L a 25 °C, en una buena concordancia con los cálculos aquí presentados.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La K_{ps} de LaF_3 es de 2×10^{-19}. ¿Cuál es la solubilidad del LaF_3 en agua, en moles por litro?

Respuesta: 9×10^{-6} mol/L

UNA MIRADA DE CERCA

LIMITACIONES DE LOS PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD

Las concentraciones de iones calculadas a partir de los valores de K_{ps} algunas veces se desvían de forma apreciable de aquellas encontradas experimentalmente. En parte, estas desviaciones se deben a las interacciones electrostáticas entre los iones en disolución, lo cual puede originar pares de iones (véase la sección 13.5, "Una mirada de cerca: Propiedades coligativas de las disoluciones de electrolitos"). Estas interacciones aumentan en magnitud conforme crecen las concentraciones de los iones y a medida que se incrementan sus cargas. La solubilidad calculada a partir de la K_{ps} tiende a ser baja, a menos que se corrija para tomar en cuenta estas interacciones.

Como un ejemplo del efecto de estas interacciones iónicas, considere el $CaCO_3$ (calcita), cuyo producto de solubilidad, $K_{ps} = 4.5 \times 10^{-9}$, lo que da una solubilidad calculada de 6.7×10^{-5} mol/L; al hacer las correcciones para las interacciones iónicas en la disolución se obtiene 7.3×10^{-5} mol/L. Sin embargo, la solubilidad reportada es 1.4×10^{-4} mol/L, lo cual indica que deben existir factores adicionales implicados.

Otra fuente común de error al calcular las concentraciones de iones a partir de la K_{ps} es ignorar otros equilibrios que ocurren simultáneamente en la disolución. Por ejemplo, es posible que se establezcan de manera simultánea equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad. En particular, tanto los aniones como los cationes básicos con altos cocientes de carga respecto al tamaño experimentan reacciones de hidrólisis que pueden aumentar en forma significativa las solubilidades de sus sales. Por ejemplo, el $CaCO_3$ contiene el ion básico carbonato ($K_b = 1.8 \times 10^{-4}$), el cual se hidroliza en agua:

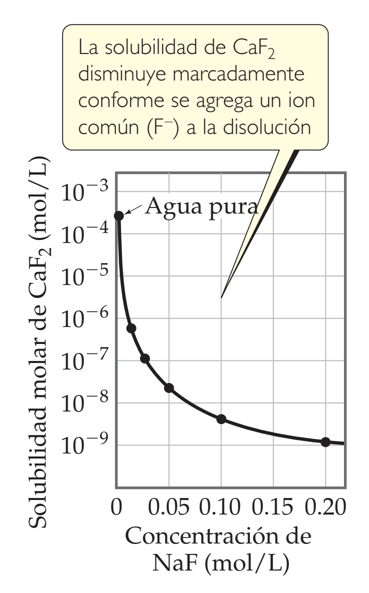
$$CO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^{-}(ac) + OH^{-}(ac)$$

Si se considera el efecto de las interacciones ion-ion de la disolución y el efecto de los equilibrios simultáneos de solubilidad e hidrólisis, se calcula una solubilidad de 1.4×10^{-4} mol/L, en acuerdo con el valor medido.

Por último, en general, se supone que los compuestos iónicos se disocian completamente cuando se disuelven; pero esta suposición no siempre es válida. Por ejemplo, cuando se disuelve MgF_2, produce no solo iones Mg^{2+} y F^-, sino también iones MgF^+.

17.5 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SOLUBILIDAD

La solubilidad se ve afectada por la temperatura y por la presencia de otros solutos. Por ejemplo, la presencia de un ácido puede tener una influencia importante en la solubilidad de una sustancia. En la sección 17.4 se consideró la disolución de compuestos iónicos en agua pura. En esta sección se examinan tres factores que influyen en la solubilidad de compuestos iónicos: **1.** la presencia de iones comunes, **2.** el pH de la disolución y **3.** la presencia de agentes complejantes. También se analizará el fenómeno del *anfoterismo*, que está relacionado con los efectos del pH y de los agentes complejantes.



▲ **FIGURA 17.17 Efecto del ion común.** Observe que el eje en el que se representa la solubilidad de CaF_2 tiene una escala logarítmica.

Efecto del ion común

La presencia de $Ca^{2+}(ac)$ o $F^{-}(ac)$ en una disolución, reduce la solubilidad del CaF_2, desplazando hacia la izquierda el equilibrio de solubilidad:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,F^{-}(ac)$$

La adición de Ca^{2+} o F^- desplaza el equilibrio y reduce la solubilidad

Esta reducción en la solubilidad es otra manifestación del efecto del ion común considerado en la sección 17.1. En general, *la solubilidad de una sal ligeramente soluble disminuye con la presencia de un segundo soluto que aporta un ion común*, como lo muestra la ◀ **FIGURA 17.17** para el CaF_2.

EJERCICIO RESUELTO 17.12 Cálculo del efecto del ion común sobre la solubilidad

Calcule la solubilidad molar de CaF_2 a 25 °C en una disolución de ***a***) $Ca(NO_3)_2$ 0.010 *M*, ***b***) NaF 0.010 *M*.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar la solubilidad del CaF_2 en presencia de dos electrolitos fuertes, cada uno de los cuales contiene un ion común con el CaF_2. En ***a***) el ion común es Ca^{2+}, en tanto que NO_3^- es un ion espectador. En ***b***) el ion común es F^-, y el Na^+ es un ion espectador.

Estrategia Como el compuesto ligeramente soluble es CaF_2, debe utilizarse la K_{ps} de este compuesto, la cual está disponible en el apéndice D, 3.9×10^{-11}. *El valor de K_{ps} no cambia con la presencia de solutos adicionales*. Sin embargo, debido al efecto del ion común, la solubilidad de la sal disminuye con la presencia de los iones comunes. Se aplican entonces las técnicas estándares de equilibrio, comenzando con la ecuación de la disolución de CaF_2; luego se elabora una tabla con las concentraciones iniciales y de equilibrio, y empleando la expresión de la K_{ps} para determinar la concentración del ion que solo proviene de CaF_2.

Solución

a) La concentración inicial de Ca^{2+} es 0.010 *M* a causa del $Ca(NO_3)_2$ disuelto:

	$CaF_2(s)$ $\rightleftharpoons$	$Ca^{2+}(ac)$ +	$2\,F^-(ac)$
Inicial	—	0.010 *M*	0
Cambio	—	$+x$ *M*	$+2x$ *M*
Equilibrio	—	$(0.010 + x)$ *M*	$2x$ *M*

Sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad, resulta

$$K_{ps} = 3.9 \times 10^{-11} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (0.010 + x)(2x)^2$$

Este sería un problema difícil de resolver con exactitud, pero por fortuna es posible simplificar las cosas. Incluso sin el efecto del ion común, la solubilidad de CaF_2 es muy pequeña (2.1×10^{-4} *M*). Así, se supone que la concentración de Ca^{2+} 0.010 *M* proveniente de $Ca(NO_3)_2$ es mucho mayor que la concentración pequeña adicional que resulta de la solubilidad de CaF_2; es decir, x es mucho menor que $0.010 + x \simeq 0.010$. Entonces se tiene

$$3.9 \times 10^{-11} = (0.010)(2x)^2$$

$$x^2 = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{4(0.010)} = 9.8 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{9.8 \times 10^{-10}} = 3.1 \times 10^{-5}\,M$$

Este muy pequeño valor de x valida la suposición realizada para simplificar. Nuestro cálculo indica que se disuelven 3.1×10^{-5} moles de CaF_2 sólido por cada litro de disolución de $Ca(NO_3)_2$ 0.010 *M*.

b) En este caso, el ion común es F^- y en equilibrio:

$$[Ca^{2+}] = x \quad \text{y} \quad [F^-] = 0.010 + 2x$$

Suponiendo que $2x$ es mucho menor que 0.010 *M* (es decir, $0.010 + 2x \simeq 0.010$), resulta

$$3.9 \times 10^{-11} = (x)(0.010 + 2x)^2 \simeq x(0.010)^2$$

$$x = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{(0.010)^2} = 3.9 \times 10^{-7}\,M$$

Así, deberían disolverse 3.9×10^{-7} moles de CaF_2 sólido por litro de disolución de NaF 0.010 *M*.

Comentario La solubilidad molar de CaF_2 en agua pura es 2.1×10^{-4} *M* (ejercicio resuelto 17.11). Por comparación, nuestros cálculos aquí dan una solubilidad de CaF_2 de 3.1×10^{-5} *M* en la presencia de Ca^{2+} 0.010 *M*, y de 3.9×10^{-7} *M* en la presencia del ion F^- 0.010 *M*. Así, la adición de Ca^{2+} o F^- a una disolución de CaF_2 disminuye la solubilidad. Sin embargo, el efecto de F^- sobre la solubilidad es más pronunciado que el de Ca^{2+} porque $[F^-]$ aparece elevada a la segunda potencia en la expresión de K_{ps} del CaF_2, mientras que $[Ca^{2+}]$ aparece elevada a la primera potencia.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El valor de la K_{ps} para el hidróxido de manganeso(II), $Mn(OH)_2$, es 1.6×10^{-13}. Calcule la solubilidad molar del $Mn(OH)_2$ en una disolución que contiene NaOH 0.020 *M*.

Respuesta: 4.0×10^{-10} *M*

Solubilidad y pH

El pH de una disolución afecta la solubilidad de cualquier sustancia cuyo anión es básico. Considere al $Mg(OH)_2$, cuyo equilibrio de solubilidad es

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) \quad K_{ps} = 1.8 \times 10^{-11} \qquad [17.17]$$

Una disolución saturada de $Mg(OH)_2$ tiene un pH calculado de 10.52 y la concentración de su Mg^{2+} es 1.7×10^{-4} *M*. Ahora suponga que el $Mg(OH)_2$ sólido se equilibra con una disolución amortiguadora hasta un pH más ácido de 9.0. Por lo tanto, el pOH es 5.0, así que $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-5}$. Sustituyendo este valor de $[OH^-]$ en la expresión del producto de solubilidad, resulta

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}](1.0 \times 10^{-5})^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{(1.0 \times 10^{-5})^2} = 0.18\ M$$

Entonces, el $Mg(OH)_2$ se disuelve hasta que $[Mg^{2+}] = 0.18$ *M*. Es evidente que el $Mg(OH)_2$ es mucho más soluble en esta disolución.

LA QUÍMICA Y LA VIDA

ACIDIFICACIÓN DEL OCÉANO

El agua de mar es una disolución débilmente básica, con valores de pH entre 8.0 y 8.3. Este intervalo de pH se mantiene gracias a un sistema regulador de ácido carbónico similar al de la sangre (véase la ecuación 17.10). Sin embargo, como el pH del agua de mar es más alto que el de la sangre (el cual va de 7.35 a 7.45), entonces no se puede despreciar la segunda disociación del ácido carbónico y el CO_3^{2-} se convierte en una importante especie acuosa.

La disponibilidad de iones carbonato desempeña un papel relevante en la formación de conchas o caparazones de diversos organismos marinos, incluyendo los arrecifes de coral (▶ **FIGURA 17.18**). Estos organismos, llamados *calcificadores* marinos, desempeñan un papel importante en las cadenas alimenticias de prácticamente todos los ecosistemas oceánicos, y dependen de los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} disueltos para formar sus conchas y exoesqueletos. La constante del producto de solubilidad relativamente baja del $CaCO_3$,

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \qquad K_{ps} = 4.5 \times 10^{-9}$$

y el hecho de que el océano contiene concentraciones saturadas de Ca^{2+} CO_3^{2-} significan que el $CaCO_3$ es usualmente estable una vez formado. En efecto, los esqueletos de carbonato de calcio de criaturas que murieron hace millones de años son muy comunes en los registros de fósiles.

Al igual que en nuestros cuerpos, el sistema regulador de ácido carbónico puede perturbarse eliminando o agregando $CO_2(g)$. La concentración del CO_2 disuelto en el océano es sensible a los cambios en los niveles atmosféricos de CO_2. Como se estudiará en el capítulo 18, la concentración de CO_2 en la atmósfera se ha elevado aproximadamente un 30% respecto a los tres siglos anteriores, hasta llegar al presente nivel de 386 ppm. La actividad humana ha desempeñado un prominente papel en este incremento. Los científicos estiman que entre un tercio y la mitad de las emisiones de CO_2 proveniente de la actividad humana se ha absorbida por los océanos de la Tierra. Mientras que esta absorción ayuda a mitigar el efecto de invernadero del CO_2, el CO_2 extra en el océano produce ácido carbónico, que disminuye el pH. Debido a que el CO_3^{2-} es la base conjugada del ion HCO_3^-, el ion carbonato fácilmente se combina con el ion hidrógeno:

$$CO_3^{2-}(ac) + H^+(ac) \longrightarrow HCO_3^-(ac)$$

Este consumo de ion carbonato desplaza el equilibrio de disolución del $CaCO_3$ hacia la derecha, aumentando su solubilidad. Esto puede llevar a una disolución parcial de las conchas y exoesqueletos de carbonato de calcio. Si continúa aumentando la cantidad de CO_2 atmosférico a la rapidez actual, los científicos estiman que el pH del agua de mar caerá a 7.9 en algún momento en los próximos 50 años. Mientras que este cambio podría parecer pequeño, tendría dramáticas consecuencias para los ecosistemas oceánicos.

EJERCICIO RELACIONADO: 17.97



▲ **FIGURA 17.18 Calcificadores marinos.** Muchos organismos marinos utilizan el $CaCO_3$ para sus conchas y exoesqueletos. Los ejemplos incluyen arrecifes de coral, crustáceos, algún fitoplancton y equinodermos, como las estrellas y los erizos de mar.

Si el $[OH^-]$ se redujera todavía más haciendo más ácida la disolución, la concentración de Mg^{2+} tendría que aumentar para mantener la condición de equilibrio. Así, una muestra de $Mg(OH)_2$ se disuelve por completo si se agrega suficiente ácido, como se ve en la figura 4.9 (página 128).

La solubilidad de casi cualquier compuesto iónico resulta afectada si la disolución es lo suficientemente ácida o básica. Sin embargo, los efectos solo son muy notorios cuando uno (o ambos) iones involucrados son al menos moderadamente ácidos o básicos. Los hidróxidos metálicos, como el $Mg(OH)_2$, son ejemplos de compuestos que contienen un ion fuertemente básico, el ion hidróxido.

En general, *si un compuesto contiene un anión básico (es decir, el anión de un ácido débil), su solubilidad aumenta conforme la disolución se vuelve más ácida*. Como se ha visto, la solubilidad del $Mg(OH)_2$ crece bastante conforme aumenta la acidez de la disolución. La solubilidad del PbF_2 se incrementa conforme la disolución se vuelve más ácida, también porque el ion F^- es una base débil (es la base conjugada del ácido débil HF). Como resultado, el equilibrio de solubilidad del PbF_2 se desplaza hacia la derecha conforme se reduce la concentración de los iones F^- mediante la protonación para formar HF. Así, el proceso de disolución puede entenderse en términos de dos reacciones consecutivas:

$$PbF_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac) \qquad [17.18]$$

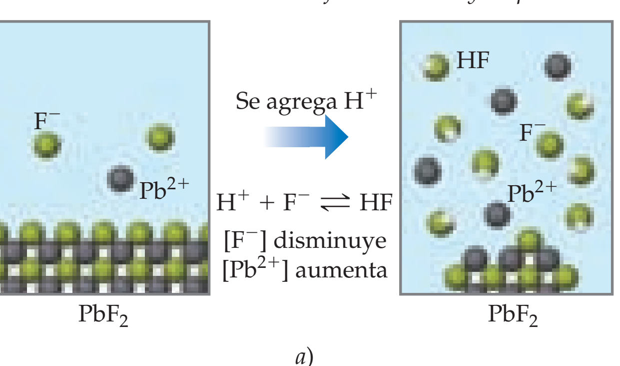
$$F^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons HF(ac) \qquad [17.19]$$

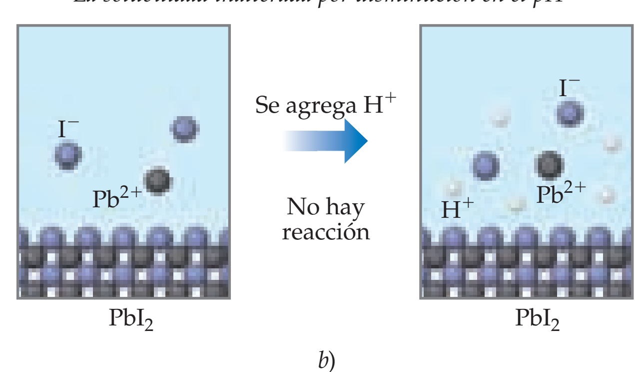
La ecuación del proceso global es

$$PbF_2(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2\,HF(ac) \qquad [17.20]$$

En la ▼ **FIGURA 17.19***a*) se ilustran los procesos responsables del incremento de la solubilidad del PbF_2 en disolución ácida.

Otras sales que contienen aniones básicos, como CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CN^- o S^{2-}, se comportan de forma similar. Estos ejemplos ilustran una regla general: *la solubilidad de las sales ligeramente solubles que contienen aniones básicos aumenta conforme crece* $[H^+]$ (*es decir, conforme disminuye el pH*). Cuanto más básico es el anión, mayor es la influencia del pH sobre la solubilidad. La solubilidad de sales con aniones de basicidad despreciable (los aniones de ácidos fuertes), como Cl^-, Br^-, I^- y NO_3^-, no se ve afectada por los cambios de pH, como se muestra en la figura 17.19*b*).





▲ **FIGURA 17.19 Respuesta de dos compuestos iónicos a la adición de un ácido fuerte.** *a*) La solubilidad del PbF_2 aumenta al agregar un ácido. *b*) La solubilidad del PbI_2 no resulta afectada por la adición del ácido. Por claridad, se omitieron las moléculas de agua y el anión del ácido fuerte.

EJERCICIO RESUELTO 17.13 Predicción del efecto de un ácido sobre la solubilidad

¿Cuál de estas sustancias será más soluble en una disolución ácida que en una disolución básica: ***a)*** $Ni(OH)_2(s)$, ***b)*** $CaCO_3(s)$, ***c)*** $BaF_2(s)$, ***d)*** $AgCl(s)$?

SOLUCIÓN

Análisis El problema presenta cuatro sales ligeramente solubles y se pide determinar cuál es más soluble a un pH bajo que a un pH elevado.

Estrategia Los compuestos iónicos que se disocian para producir un anión básico son más solubles en disoluciones ácidas.

Solución

a) El $Ni(OH)_2(s)$ será más soluble en una disolución ácida debido a la basicidad del OH^-; el ion H^+ reacciona con el ion OH^-, formando agua:

$$Ni(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$$
$$2\,OH^-(ac) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l)$$
$$\text{Global:}\quad Ni(OH)_2(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Ni^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

b) De manera similar, el $CaCO_3(s)$ se disuelve en disoluciones ácidas debido a que CO_3^{2-} es un anión básico:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$
$$CO_3^{2-}(ac) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$
$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(l)$$
$$\text{Global:}\quad CaCO_3(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

La reacción entre CO_3^{2-} y H^+ ocurre en etapas, primero formando HCO_3^- y el H_2CO_3 se forma en cantidades apreciables solo cuando $[H^+]$ es lo suficientemente alta.

c) La solubilidad del BaF_2 también aumenta cuando el pH disminuye porque F^- es un anión básico:

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac)$$
$$2\,F^-(ac) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons 2\,HF(ac)$$
$$\text{Global:}\quad BaF_2(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2\,HF(ac)$$

d) La solubilidad del AgCl no se ve afectada por los cambios de pH porque Cl^- es el anión de un ácido fuerte; por lo tanto, tiene una basicidad despreciable.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación iónica neta para la reacción entre un ácido y ***a)*** CuS, ***b)*** $Cu(N_3)_2$.

Respuestas: ***a)*** $CuS(s) + H^+(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + HS^-(ac)$

b) $Cu(N_3)_2(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + 2\,HN_3(ac)$

LA QUÍMICA Y LA VIDA

CARIES DENTAL Y FLUORACIÓN

El esmalte dental consiste principalmente en un mineral llamado hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, la sustancia más dura del cuerpo. Las caries dentales se forman cuando los ácidos disuelven el esmalte dental:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s) + 8\,H^+(ac) \longrightarrow 10\,Ca^{2+}(ac) + 6\,HPO_4^{2-}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

Los iones Ca^{2+} y HPO_4^{2-} salen del esmalte dental por difusión y son arrastrados por la saliva. Los ácidos que atacan a la hidroxiapatita se forman por la acción de bacterias de los azúcares y otros carbohidratos presentes en la placa que se adhiere a los dientes.

El ion fluoruro, el cual se agrega al agua potable y a la pasta dental, reacciona con la hidroxiapatita para formar fluoroapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Este mineral, en el cual F^- ha reemplazado al OH^-, es mucho más resistente ante un ataque ácido porque el ion fluoruro es una base de Brønsted-Lowry mucho más débil que el ion hidróxido.

La concentración usual de F^- en el suministro público de agua es de 1 mg/L (1 ppm). El compuesto agregado puede ser NaF o Na_2SiF_6. El anión de silicio-flúor, el fluorosilicato, reacciona con el agua para liberar iones fluoruro:

$$SiF_6^{2-}(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 6\,F^-(ac) + 4\,H^+(ac) + SiO_2(s)$$

Aproximadamente 80% de todas las pastas dentales que en la actualidad se venden en Estados Unidos contienen compuestos de fluoruro, por lo general a un nivel de 0.1% en masa de fluoruro. Los compuestos más comunes en las pastas dentales son el fluoruro de sodio (NaF), monofluorofosfato de sodio (Na_2PO_3F) y fluoruro estanoso (SnF_2).

EJERCICIOS RELACIONADOS: 17.98 y 17.116

Formación de iones complejos

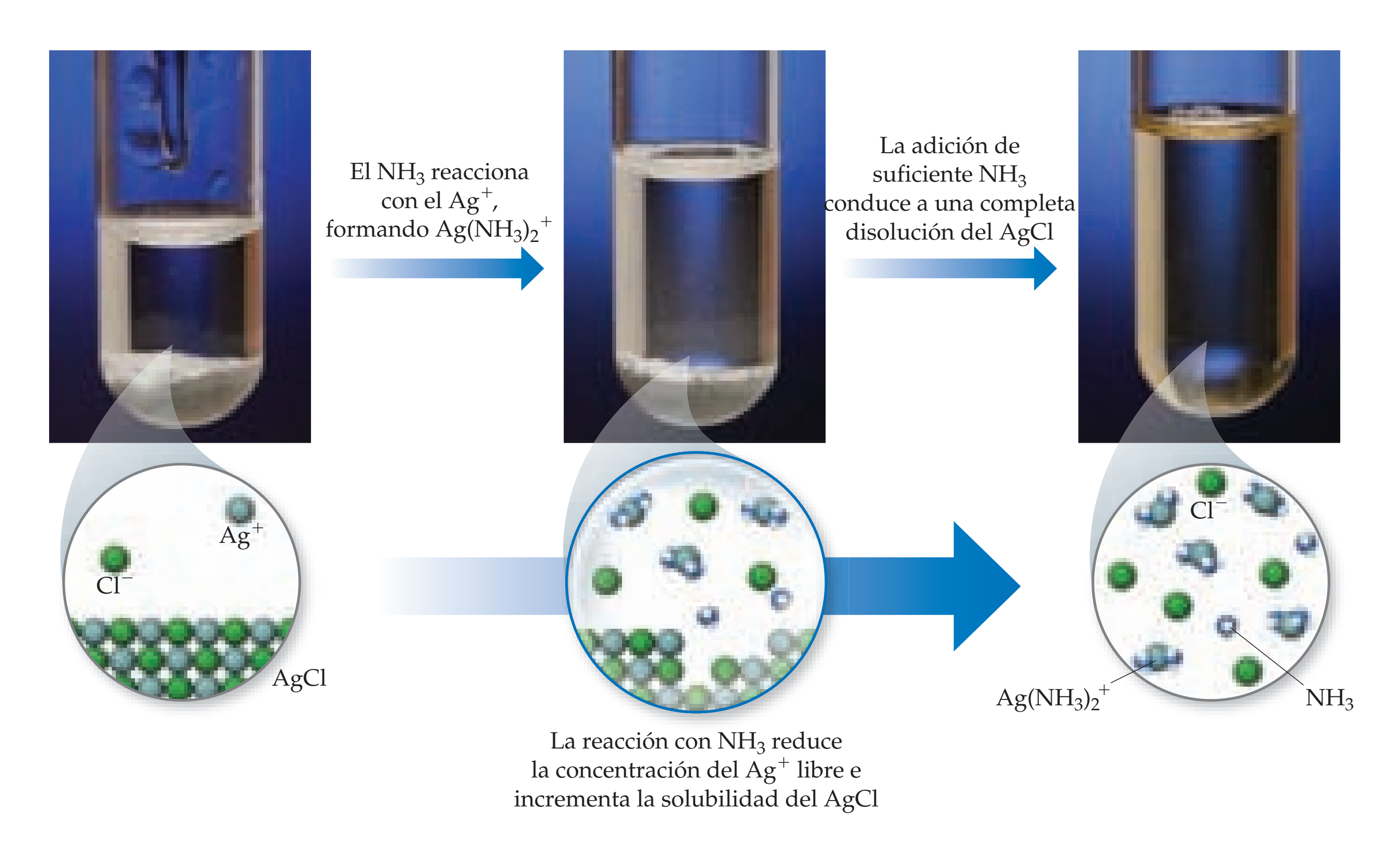
Una propiedad característica de los iones metálicos es su capacidad de actuar como ácidos de Lewis ante las moléculas de agua, las cuales actúan como bases de Lewis. (Sección 16.11) Las bases de Lewis distintas al agua también pueden interactuar con iones metálicos, en particular con iones de metales de transición. Estas interacciones influyen considerablemente en la solubilidad de una sal metálica. Por ejemplo, el AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$) se disuelve en presencia de amoniaco acuoso porque el Ag^+ interactúa con la base de Lewis NH_3, como muestra la ▼ **FIGURA 17.20**. Este proceso puede visualizarse como la suma de dos reacciones:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad [17.21]$$

$$Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2{}^+(ac) \qquad [17.22]$$

$$\text{Global:}\quad AgCl(s) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2{}^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad [17.23]$$

La presencia de NH_3 desplaza la reacción, la disolución de AgCl, hacia la derecha conforme se consume el $Ag^+(ac)$ para formar $Ag(NH_3)_2{}^+$.



▲ **FIGURA 17.20 Uso de $NH_3(ac)$ concentrado para disolver AgCl(s), que tiene muy baja solubilidad en agua.**

Para que una base de Lewis como el NH_3 aumente la solubilidad de una sal metálica, esta debe poder interactuar con más fuerza que el agua con el ion metálico. En otras palabras, el NH_3 debe desplazar a las moléculas de H_2O de la primera esfera de solvatación (Secciones 13.1 y 16.11) para formar $Ag(NH_3)_2{}^+$:

$$Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2{}^+(ac) \qquad [17.24]$$

TABLA 17.1 • Constantes de formación de algunos iones complejos de metales en agua a 25 °C.

Ion complejo	K_f	Ecuación de equilibrio
$Ag(NH_3)_2^+$	1.7×10^7	$Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac)$
$Ag(CN)_2^-$	1×10^{21}	$Ag^+(ac) + 2\,CN^-(ac) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-(ac)$
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	2.9×10^{13}	$Ag^+(ac) + 2\,S_2O_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}(ac)$
$CdBr_4^{2-}$	5×10^3	$Cd^{2+}(ac) + 4\,Br^-(ac) \rightleftharpoons CdBr_4^{2-}(ac)$
$Cr(OH)_4^-$	8×10^{29}	$Cr^{3+}(ac) + 4\,OH^-(ac) \rightleftharpoons Cr(OH)_4^-(ac)$
$Co(SCN)_4^{2-}$	1×10^3	$Co^{2+}(ac) + 4\,SCN^-(ac) \rightleftharpoons Co(SCN)_4^{2-}(ac)$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	5×10^{12}	$Cu^{2+}(ac) + 4\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(ac)$
$Cu(CN)_4^{2-}$	1×10^{25}	$Cu^{2+}(ac) + 4\,CN^-(ac) \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-}(ac)$
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	1.2×10^9	$Ni^{2+}(ac) + 6\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+}(ac)$
$Fe(CN)_6^{4-}$	1×10^{35}	$Fe^{2+}(ac) + 6\,CN^-(ac) \rightleftharpoons Fe(CN_3)_6^{4-}(ac)$
$Fe(CN)_6^{3-}$	1×10^{42}	$Fe^{3+}(ac) + 6\,CN^-(ac) \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-}(ac)$

El conjunto formado por un ion metálico y las bases de Lewis enlazadas a este, como el $Ag(NH_3)_2^+$, se conoce como **ion complejo**. La estabilidad de un ion complejo en disolución acuosa puede juzgarse por la magnitud de su constante de equilibrio de formación a partir del ion metálico hidratado. Por ejemplo, la constante de equilibrio para la ecuación 17.24 es

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1.7 \times 10^7 \qquad [17.25]$$

Observe que la constante de equilibrio para este tipo de reacción se conoce como **constante de formación**, K_f. La ▲ **TABLA 17.1** presenta las constantes de formación de diversos iones complejos.

EJERCICIO RESUELTO 17.14 **Evaluación de un equilibrio que involucra un ion complejo**

Calcule la concentración de Ag^+ presente en una disolución en equilibrio cuando se agrega amoniaco concentrado a la disolución de $AgNO_3$ 0.010 *M* para dar una concentración de equilibrio de $[NH_3] = 0.20\,M$. Ignore el pequeño cambio de volumen que ocurre cuando se agrega el NH_3.

SOLUCIÓN

Análisis La adición de $NH_3(ac)$ a $Ag^+(ac)$ forma $Ag(NH_3)_2^+$, como se muestra en la ecuación 17.22. Se pide determinar qué concentración de $Ag^+(ac)$ queda sin combinarse cuando la concentración de NH_3 llega a 0.20 *M* en una disolución que inicialmente era de $AgNO_3$ 0.010 *M*.

Estrategia Primero se supone que el $AgNO_3$ está disociado por completo, lo que da Ag^+.0.10 *M*. Como la K_f para la formación de $Ag(NH_3)_2^+$ es muy grande, se supone que casi todo el Ag^+ se transforma en $Ag(NH_3)_2^+$ y se aborda el problema como si interesara la disociación del $Ag(NH_3)_2^+$ en lugar de su formación. Para simplificar este método, es necesario invertir la ecuación 17.22 y hacer el cambio correspondiente a la constante de equilibrio.

$$Ag(NH_3)_2^+(ac) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac)$$

$$\frac{1}{K_f} = \frac{1}{1.7 \times 10^7} = 5.9 \times 10^{-8}$$

Solución Si al inicio $[Ag^+]$ es 0.010 *M*, entonces $[Ag(NH_3)_2^+]$ será 0.010 *M* después de la adición del NH_3. Ahora se construye una tabla para resolver este problema de equilibrio. Observe que la concentración de NH_3 dada en el problema es una concentración de equilibrio más que una concentración inicial.

	$Ag(NH_3)_2^+(ac)$ $\rightleftharpoons$	$Ag^+(ac)$ +	$2\,NH_3(ac)$
Inicial	0.010 *M*	0 *M*	
Cambio	$-x\,M$	$+x\,M$	
Equilibrio	$0.010 - x\,M$	$x\,M$	0.20 *M*

Como $[Ag^+]$ es muy pequeña, se desprecia x, así que $0.010 - x \simeq 0.010\ M$. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio para la disociación de $Ag(NH_3)_2^+$, se obtiene

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{(x)(0.20)^2}{0.010} = 5.9 \times 10^{-8}$$

$$x = 1.5 \times 10^{-8}\ M = [Ag^+]$$

La formación del complejo $Ag(NH_3)_2^+$ reduce drásticamente la concentración del ion Ag^+ libre en la disolución.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule $[Cr^{3+}]$ en equilibrio con $Cr(OH)_4^-$ cuando se disuelven 0.010 moles de $Cr(NO_3)_3$ en 1 L de una disolución amortiguadora de pH 10.0.

Respuesta: $1 \times 10^{-16}\ M$

La regla general es que la solubilidad de las sales metálicas aumenta en presencia de bases de Lewis adecuadas, como NH_3, CN^- u OH^-, si el metal forma un complejo con la base. La capacidad de los iones metálicos para formar complejos es un aspecto extremadamente importante de su química.

Anfoterismo

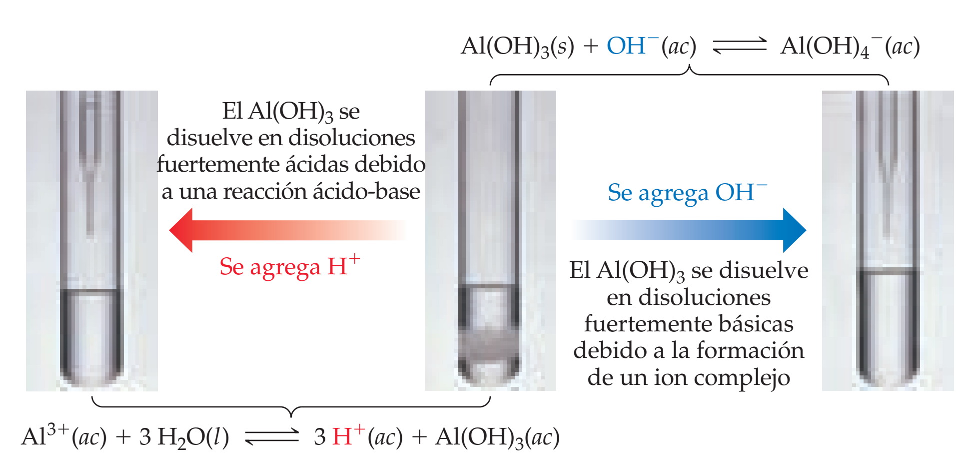
Algunos óxidos metálicos e hidróxidos que son relativamente insolubles en agua se disuelven en disoluciones fuertemente ácidas y fuertemente básicas. Estas sustancias, llamadas **óxidos anfotéricos** e **hidróxidos anfotéricos**,* son solubles en ácidos y bases fuertes porque ellos mismos son capaces de comportarse como un ácido o como una base. Ejemplos de sustancias anfotéricas incluyen a los óxidos e hidróxidos de Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+} y Sn^{2+}.

Al igual que otros óxidos e hidróxidos metálicos, las especies anfotéricas se disuelven en disoluciones ácidas porque sus aniones, O^{2-} u OH^-, reaccionan con ácidos. Sin embargo, lo que hace especiales a los óxidos e hidróxidos anfotéricos es que también se disuelven en disoluciones fuertemente básicas. Este comportamiento resulta de la formación de aniones complejos que contienen varios (generalmente cuatro) hidróxidos unidos al ion metálico (▼ **FIGURA 17.21**):

$$Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(ac) \quad [17.26]$$

El grado hasta el cual un hidróxido metálico insoluble reacciona con un ácido o una base varía con el ion metálico particularmente involucrado. Muchos hidróxidos metálicos, como $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$, son capaces de disolverse en disoluciones ácidas, pero no reaccionan con la base en exceso. Estos hidróxidos no son anfotéricos.

La purificación de una mena de aluminio para la fabricación de aluminio metálico ilustra una interesante aplicación de la propiedad del anfoterismo. Como se ha visto, el $Al(OH)_3$



◄ **FIGURA 17.21 Anfoterismo.** Algunos óxidos e hidróxidos metálicos, como el $Al(OH)_3$, son anfotéricos, lo que significa que se disuelven en disoluciones fuertemente ácidas y básicas.

*Observe que el término *anfotérico* se aplica al comportamiento de óxidos e hidróxidos insolubles que se disuelven en disoluciones ácidas o básicas. El término similar *anfiprótico* (sección 16.2) se relaciona de forma más general con cualquier molécula o ion que puede ganar o perder un protón.

es anfotérico, mientras que el $Fe(OH)_3$ no lo es. El aluminio está presente en grandes cantidades en forma del mineral *bauxita*, que es, en esencia, Al_2O_3 hidratado y contaminado con Fe_2O_3. Cuando la bauxita se agrega a una disolución fuertemente básica, el Al_2O_3 se disuelve porque el aluminio forma iones complejos, como el $Al(OH)_4^-$. Sin embargo, la impureza Fe_2O_3 no es anfotérica y permanece como un sólido. La disolución se filtra y se elimina la impureza de hierro. Después, el hidróxido de aluminio se precipita por la adición de un ácido. El hidróxido purificado recibe otros tratamientos y, finalmente, se obtiene aluminio metálico.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la diferencia entre una sustancia anfotérica y una sustancia anfiprótica?

17.6 PRECIPITACIÓN Y SEPARACIÓN DE IONES

El equilibrio se puede alcanzar iniciando con las sustancias en cualquier lado de la ecuación química. Por ejemplo, el equilibrio que existe entre $BaSO_4(s)$, $Ba^{2+}(ac)$ y $SO_4^{2-}(ac)$ (ecuación 17.15) se logra comenzando con $BaSO_4(s)$ o iniciando con disoluciones que contienen Ba^{2+} y SO_4^{2-}. Si se mezclan, por ejemplo, una disolución acuosa de $BaCl_2$ y una disolución acuosa de Na_2SO_4, el $BaSO_4$ precipita si el producto de las concentraciones de los iones iniciales, $Q = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$, es mayor que K_{ps}.

En la sección 15.6 se estudió el uso del cociente de reacción Q para determinar la dirección en que debe avanzar la reacción para llegar al equilibrio. Las posibles relaciones entre Q y K_{ps} son como sigue:

- Si $Q > K_{ps}$, la precipitación ocurre, reduciendo las concentraciones de los iones hasta que $Q = K_{ps}$.
- Si $Q = K_{ps}$, existe equilibrio (disolución saturada).
- Si $Q < K_{ps}$, el sólido se disuelve, incrementando las concentraciones de los iones hasta que $Q = K_{ps}$.

EJERCICIO RESUELTO 17.15 Cómo predecir si se formará un precipitado

¿Se formará un precipitado cuando se agrega 0.10 L de $Pb(NO_3)_2$ 8.0×10^{-3} *M* a 0.40 L de Na_2SO_4 5.0×10^{-3} *M*?

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar si se forma un precipitado cuando se combinan dos disoluciones de sales.

Estrategia Deberían determinarse las concentraciones de todos los iones justo después de la mezcla de las disoluciones y comparar el valor de Q con K_{ps} para cualquier producto potencialmente insoluble. Los posibles productos de una metátesis son $PbSO_4$ y $NaNO_3$. Al igual que todas las sales de sodio, el $NaNO_3$ es soluble, pero el $PbSO_4$ tiene una K_{ps} de 6.3×10^{-7} (apéndice D) y precipitará si las concentraciones de Pb^{2+} y SO_4^{2-} son lo suficientemente elevadas para que Q exceda a K_{ps}.

Solución Cuando se mezclan las dos disoluciones, el volumen es 0.10 L + 0.40 L = 0.50 L. El número de moles de Pb^{2+} en 0.10 L de $Pb(NO_3)_2$ 8.0×10^{-3} *M* es

$$(0.10\ \text{L})\left(\frac{8.0 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{\text{L}}\right) = 8.0 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

Por lo tanto, la concentración de Pb^{2+} en la mezcla de 0.50 L es

$$[Pb^{2+}] = \frac{8.0 \times 10^{-4}\ \text{mol}}{0.50\ \text{L}} = 1.6 \times 10^{-3}\ M$$

El número de moles de SO_4^{2-} en 0.40 L de Na_2SO_4 5.0×10^{-3} *M* es

$$(0.40\ \text{L})\left(\frac{5.0 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{\text{L}}\right) = 2.0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Por lo tanto,

$$[SO_4^{2-}] = \frac{2.0 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0.50\ \text{L}} = 4.0 \times 10^{-3}\ M$$

y

$$Q = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = (1.6 \times 10^{-3})(4.0 \times 10^{-3}) = 6.4 \times 10^{-6}$$

Como $Q > K_{ps}$, el $PbSO_4$ precipita.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Se formará un precipitado cuando 0.50 L de NaF 2.0×10^{-2} *M* se mezclen con 0.010 L de $Ca(NO_3)_2$ 1.0×10^{-2} *M*?

Respuesta: Sí, el CaF_2 precipita porque $Q = 4.6 \times 10^{-8}$ es mayor que $K_{ps} = 3.9 \times 10^{-11}$

Precipitación selectiva de iones

Los iones pueden separarse uno de otro de acuerdo con las solubilidades de sus sales. Considere una disolución que contiene tanto Ag^+ como Cu^{2+}. Si se agrega HCl a la disolución, el AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$) precipita, mientras que el Cu^{2+} permanece en la disolución porque el $CuCl_2$ es soluble. La separación de los iones en una disolución acuosa utilizando un reactivo que forma un precipitado con uno o más de los iones (pero no con todos), se conoce como *precipitación selectiva*.

EJERCICIO RESUELTO 17.16 Cálculo de concentraciones de iones por precipitación

Una disolución contiene Ag^+ 1.0×10^{-2} *M* y Pb^{2+} 2.0×10^{-2} *M*. Cuando se agrega Cl^-, tanto el AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$) como el $PbCl_2$ ($K_{ps} = 1.7 \times 10^{-5}$) pueden precipitar. ¿Qué concentración de Cl^- es necesaria para iniciar la precipitación de cada sal? ¿Qué sal precipita primero?

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar la concentración de Cl^- necesaria para iniciar la precipitación a partir de una disolución que contiene iones Ag^+ y Pb^{2+}, y predecir cuál cloruro metálico será el primero en precipitar.

Estrategia Se tienen los valores de K_{ps} de los dos precipitados. Utilizando esto y las concentraciones de los iones metálicos, podemos calcular qué concentración del Cl^- es necesaria para precipitar a cada sal. Precipita primero la sal que requiera la concentración más baja del ion Cl^-.

Solución Para el AgCl se tiene $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$

Como $[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-2}$ *M*, la mayor concentración de Cl^- que puede estar presente sin ocasionar precipitación del AgCl, se calcula a partir de la expresión de la K_{ps}:

$$K_{ps} = (1.0 \times 10^{-2})[Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.8 \times 10^{-8}\ M$$

Cualquier Cl^- en exceso de esta muy pequeña concentración ocasionará que el AgCl precipite de la disolución. Procediendo de manera similar con el $PbCl_2$, se obtiene

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1.7 \times 10^{-5}$$

$$[2.0 \times 10^{-2}][Cl^-]^2 = 1.7 \times 10^{-5}$$

$$[Cl^-]^2 = \frac{1.7 \times 10^{-5}}{2.0 \times 10^{-2}} = 8.5 \times 10^{-4}$$

$$[Cl^-] = \sqrt{8.5 \times 10^{-4}} = 2.9 \times 10^{-2}\ M$$

Así, una concentración de Cl^- en exceso de 2.9×10^{-2} *M* ocasiona que el $PbCl_2$ precipite.

Al comparar las concentraciones de Cl^- requeridas para precipitar cada sal, se observa que conforme se agrega Cl^-, el AgCl precipita primero porque requiere una concentración mucho menor de Cl^-. Por lo tanto, el Ag^+ puede separarse del Pb^{2+} agregando lentamente Cl^- de manera tal que la concentración del ion cloruro permanezca entre 1.8×10^{-8} *M* y 2.9×10^{-2} *M*.

Comentario La precipitación de AgCl mantendrá baja la concentración de Cl^- hasta que el número de moles de Cl^- agregados exceda al número de moles de Ag^+ en la disolución. Una vez pasado este punto, $[Cl^-]$ se eleva marcadamente y pronto el $PbCl_2$ empezará a precipitar.

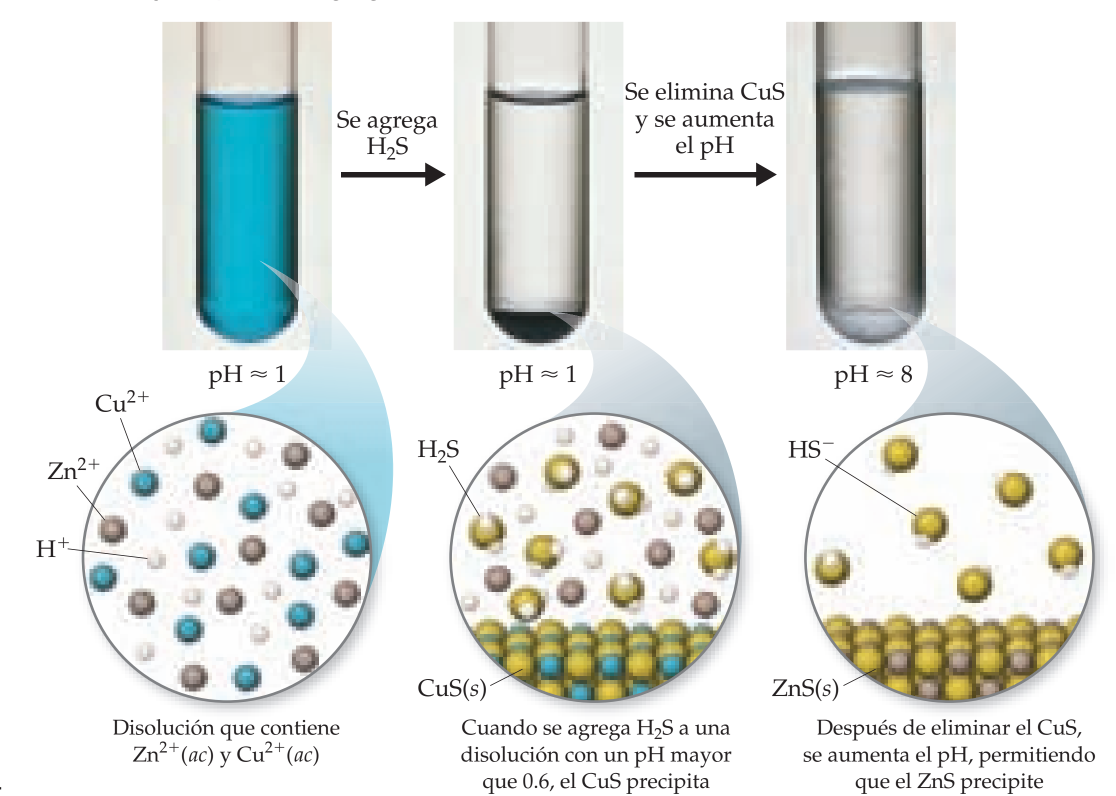
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución consiste en Mg^{2+} 0.050 *M* y Cu^{2+}. ¿Cuál ion precipita primero cuando se agregue OH^-? ¿Qué concentración de OH^- es necesaria para iniciar la precipitación de cada catión? [$K_{ps} = 1.8 \times 10^{-11}$ para el $Mg(OH)_2$ y $K_{ps} = 4.8 \times 10^{-20}$ para el $Cu(OH)_2$].

Respuesta: $Cu(OH)_2$ precipita primero, iniciando cuando $[OH^-] > 1.5 \times 10^{-9}$ *M*. El $Mg(OH)_2$ comienza a precipitar cuando $[OH^-] > 1.9 \times 10^{-5}$ *M*

IMAGINE

¿Qué pasaría si el pH aumentara a 8 y después se agregara H_2S?



▶ **FIGURA 17.22**
Precipitación selectiva. En este ejemplo, los iones Cu^{2+} se separan de los iones Zn^{2+}.

El ion sulfuro se emplea con frecuencia para separar iones metálicos porque las solubilidades de las sales de sulfuro abarcan un amplio intervalo y dependen en gran medida del pH de la disolución. Por ejemplo, el Cu^{2+} y el Zn^{2+} pueden separarse mediante el burbujeo de H_2S gaseoso a través de una disolución acidificada que contiene estos cationes. Como el CuS ($K_{ps} = 6 \times 10^{-37}$) es menos soluble que el ZnS ($K_{ps} = 2 \times 10^{-25}$), mientras que el ZnS no lo hace (▲ **FIGURA 17.22**):

$$Cu^{2+}(ac) + H_2S(ac) \rightleftharpoons CuS(s) + 2\,H^+(ac) \qquad [17.27]$$

El CuS puede separarse de la disolución de Zn^{2+} por filtración. El CuS se disuelve entonces utilizando una concentración elevada de H^+, lo cual desplaza el equilibrio de la ecuación 17.27 hacia la izquierda.

17.7 ANÁLISIS CUALITATIVO DE ELEMENTOS METÁLICOS

En esta sección final, se verá cómo utilizar los equilibrios de solubilidad y la formación de iones complejos para detectar la presencia de iones metálicos específicos en una disolución. Antes del desarrollo de los instrumentos analíticos modernos, era necesario analizar mezclas de metales en una muestra por medio de los llamados *métodos químicos por vía húmeda*. Por ejemplo, una muestra mineral que podía contener varios elementos metálicos se disolvió en una disolución ácida concentrada que luego se sometió a prueba de forma sistemática para evaluar la presencia de varios iones metálicos.

El **análisis cualitativo** determina únicamente la presencia o ausencia de un ion metálico en particular, mientras que el **análisis cuantitativo** determina qué cantidad de una sustancia específica está presente. A pesar de que los métodos por vía húmeda del análisis cualitativo se han vuelto menos importantes en la industria química, con frecuencia se utilizan en programas de laboratorio de química general para ilustrar equilibrios, para enseñar

las propiedades de iones metálicos comunes en disolución, y para desarrollar habilidades de laboratorio. En general, dichos análisis proceden en tres etapas: **1.** Los iones se separan en grupos amplios de acuerdo con las propiedades de solubilidad. **2.** Los iones en cada grupo se separan disolviendo en forma selectiva los miembros del grupo. **3.** Los iones se identifican por medio de pruebas específicas.

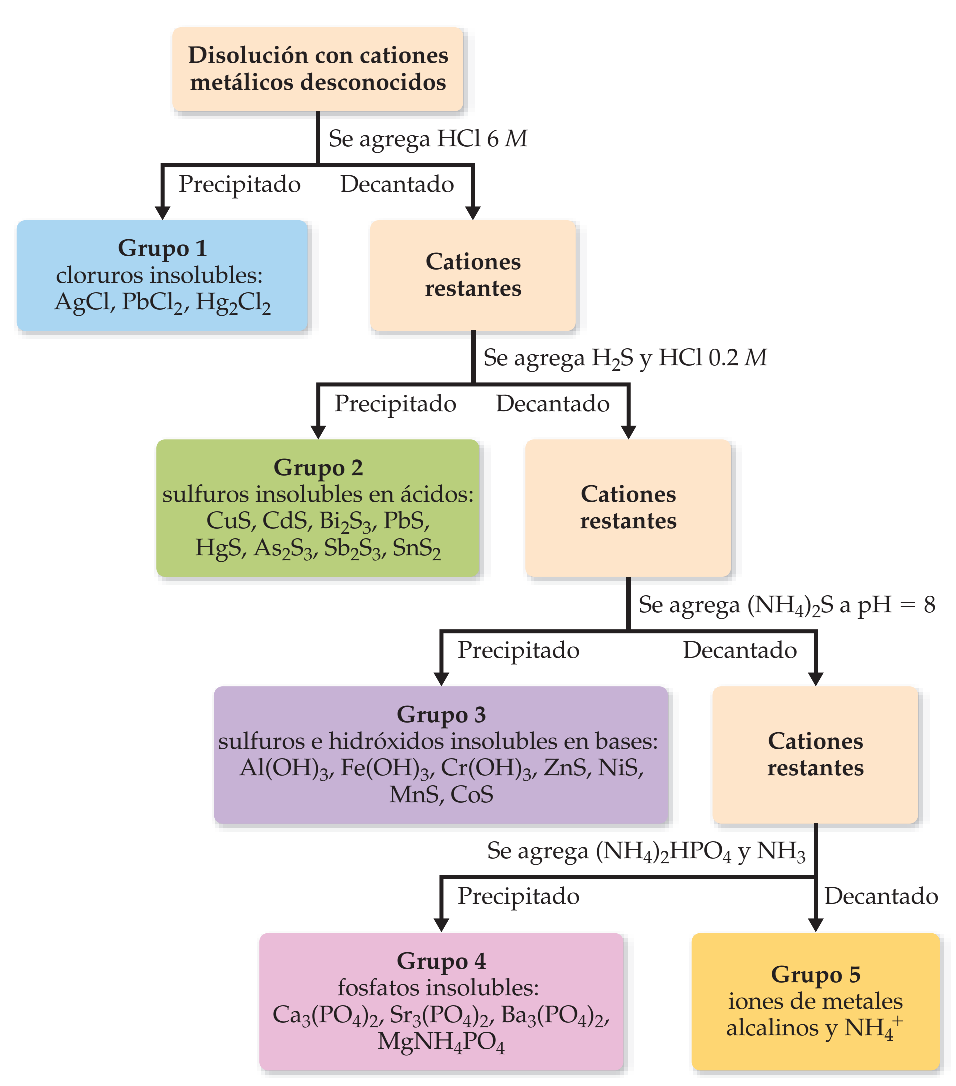
Un esquema de uso general divide los cationes comunes en cinco grupos (▼ **FIGURA 17.23**). El orden de adición de reactivos es importante en este esquema. Las separaciones más selectivas, aquellas que involucran el número más pequeño de iones, se llevan a cabo primero. Las reacciones empleadas deben proceder casi hasta completarse, de manera que cualquier concentración de los cationes restantes en la disolución sea tan pequeña que no interfiera en pruebas posteriores.

Ahora considere cada uno de estos cinco grupos de cationes, examinando brevemente la lógica utilizada en este esquema de análisis cualitativo.

Grupo 1. *Cloruros insolubles*: De los iones metálicos comunes, solo Ag^+, $Hg_2{}^{2+}$ y Pb^{2+} forman cloruros insolubles. Por lo tanto, cuando se agrega HCl a una mezcla de cationes, solo precipitan AgCl, Hg_2Cl_2 y $PbCl_2$, dejando a los otros cationes en la disolución. La ausencia de un precipitado indica que la disolución inicial no contiene Ag^+, $Hg_2{}^{2+}$ o Pb^{2+}.

IMAGINE

Si una disolución contiene una mezcla de iones Cu^{2+} y Zn^{2+}, ¿funcionaría este esquema de separación? ¿Después de cuál etapa se observaría el primer precipitado?



◄ **FIGURA 17.23 Análisis cualitativo.** Un diagrama de flujo que muestra un esquema común para la identificación de cationes.

Grupo 2. *Sulfuros insolubles en ácidos:* Después de que se han eliminado todos los cloruros insolubles, la disolución restante, ahora ácida, se trata con H_2S. Solo pueden precipitar los sulfuros metálicos más insolubles, CuS, Bi_2S_3, CdS, PbS, HgS, As_2S_3, Sb_2S_3 y SnS_2. (En el apéndice D, observe los valores tan pequeños de la K_{ps} para algunos de estos sulfuros). Aquellos iones metálicos cuyos sulfuros son de cierta forma más solubles, por ejemplo, ZnS o NiS, permanecen en la disolución.

Grupo 3. *Sulfuros e hidróxidos insolubles en bases:* Después de que la disolución se filtra para eliminar cualquier sulfuro insoluble en ácido, la disolución restante se vuelve ligeramente básica, y se agrega $(NH_4)_2S$. En las disoluciones básicas la concentración de S^{2-} es mayor que en las disoluciones ácidas. Así, se logra que los productos iónicos para muchos de los sulfuros más solubles excedan sus valores de K_{ps}; entonces ocurre su precipitación. Los iones metálicos precipitados en esta etapa son Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} y Mn^{2+} (los iones Al^{3+}, Fe^{3+} y Cr^{3+} no forman sulfuros insolubles; en cambio, precipitan como hidróxidos insolubles, como lo muestra la figura 17.23).

Grupo 4. *Fosfatos insolubles:* En este punto la disolución solo contiene iones metálicos que pertenecen a los grupos 1A y 2A de la tabla periódica. Al agregar $(NH_4)_2HPO_4$ a una disolución básica, precipitan los elementos Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+} del grupo 2A, porque estos metales forman fosfatos insolubles.

Grupo 5. *Los iones de metales alcalinos y NH_4^+:* Los iones que permanecen después de eliminar los fosfatos insolubles se someten a prueba individualmente. Se puede utilizar una prueba de flama para determinar la presencia de K^+, por ejemplo, porque la flama se torna de un color violeta característico si K^+ está presente.



PIÉNSELO UN POCO

Si se forma un precipitado cuando se agrega el HCl a una disolución acuosa, ¿qué concluye acerca del contenido de la disolución?

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO Conjunción de conceptos

Una muestra de 1.25 L de HCl gaseoso a 21 °C y 0.950 atm se burbujea a través de 0.500 L de una disolución de NH_3 0.150 *M*. Calcule el pH de la disolución resultante suponiendo que todo el HCl se disuelve y que el volumen de la disolución permanece como 0.500 L.

SOLUCIÓN

El número de moles de HCl gaseoso se calcula a partir de la ley del gas ideal.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.950\ \text{atm})(1.25\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L-atm/mol-K})(294\ \text{K})} = 0.0492\ \text{mol HCl}$$

El número de moles de NH_3 en la disolución está dado por el producto del volumen de la disolución y su concentración,

$$\text{Moles } NH_3 = (0.500\ \text{L})(0.150\ \text{mol } NH_3/\text{L}) = 0.0750\ \text{mol } NH_3$$

El ácido HCl y la base NH_3 reaccionan, transfiriendo un protón del HCl al NH_3, produciendo iones NH_4^+ y Cl^-.

$$HCl(g) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Para determinar el pH de la disolución, primero se calcula la cantidad de cada reactivo y cada producto presente al final de la reacción,

	$HCl(g)$ +	$NH_3(ac)$ $\longrightarrow$	$NH_4^+(ac)$ +	$Cl^-(ac)$
Antes de la adición	0	0.0750 mol	0	0
Adición	0.0492 mol			
Después de la adición	0	0.0258 mol	0.0492 mol	0.0492 mol

Así, la reacción produce una disolución que contiene una mezcla de NH_3, y Cl^-. El NH_3 es una base débil ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$), el es su ácido conjugado y el Cl^- no es ácido ni básico. En consecuencia, el pH depende de $[NH_3]$ y $[NH_4^+]$,

$$[NH_3] = \frac{0.0258\ \text{mol } NH_3}{0.500\ \text{L disoln}} = 0.0516\ M$$

$$[NH_4^+] = \frac{0.0492 \text{ mol } NH_4^+}{0.500 \text{ L disoln}} = 0.0984\ M$$

Se puede calcular el pH utilizando la K_b del NH_3 o la K_a del NH_4^+. Empleando la expresión de K_b, se tiene

	$NH_3(ac)$	+ $H_2O(l)$ $\rightleftharpoons$	$NH_4^+(ac)$	+ $OH^-(ac)$
Inicial	0.0516 M	—	0.0984 M	0
Cambio	$-x\ M$	—	$+x\ M$	$+x\ M$
Equilibrio	$(0.0516 - x)\,M$	—	$(0.0984 + x)\ M$	$x\ M$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(0.0984 + x)(x)}{(0.0516 - x)} \simeq \frac{(0.0984)x}{0.0516} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = [OH^-] = \frac{(0.0516)(1.8 \times 10^{-5})}{0.0984} = 9.4 \times 10^{-6}\ M$$

Así, el pOH $= -\log(9.4 \times 10^{-6}) = 5.03$ y pH $= 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 5.03 = 8.97$.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

SECCIÓN 17.1 En este capítulo se consideraron varios tipos de importantes equilibrios que ocurren en disolución acuosa. El principal énfasis se puso en los equilibrios ácido-base de las disoluciones que contienen dos o más solutos y en los equilibrios de solubilidad. La disociación de un ácido o base débil generalmente se inhibe por la presencia de un electrolito fuerte que aporta un ion común al equilibrio. A este fenómeno se le conoce como **efecto del ion común**.

SECCIÓN 17.2 Un tipo particularmente importante de mezcla ácido-base es la de un par conjugado ácido-base débil. Estas mezclas funcionan como **disoluciones amortiguadoras (amortiguadores de pH)**. La adición de pequeñas cantidades de un ácido o de una base fuertes a una disolución amortiguadora ocasiona solo cambios pequeños en el pH porque la disolución amortiguadora reacciona con el ácido o la base agregados. (Las reacciones ácido fuerte-base fuerte, ácido fuerte-base débil y ácido débil-base fuerte proceden casi hasta completarse). Las disoluciones amortiguadoras, en general, se preparan a partir de un ácido débil y una sal de ese ácido o de una base débil y una sal de esa base. Dos características importantes de una disolución amortiguadora son su **capacidad amortiguadora** y su **intervalo de pH**. El pH óptimo de un amortiguador de pH es igual al pK_a del par ácido-base conjugado del ácido (o de la base) empleado(a) para preparar dicho amortiguador. La relación entre pH, pK_a y las concentraciones de un ácido y su base conjugada se expresa mediante la **ecuación de Henderson-Hasselbalch**.

SECCIÓN 17.3 La gráfica del pH de un ácido (o una base) como una función del volumen de una base agregada (o un ácido) se conoce como **curva de titulación de pH**. Una curva de titulación ácido fuerte-base fuerte generalmente exhibe un gran cambio de pH en la cercanía del punto de equivalencia; en el punto de equivalencia de este tipo de titulación, el pH = 7. Para titulaciones ácido fuerte-base débil o ácido débil-base fuerte, el cambio de pH en la vecindad del punto de equivalencia no es tan grande. Además, el pH en el punto de equivalencia no es igual a 7 en ninguno de estos casos, sino el valor del pH de la disolución de la sal que resulta de la reacción de neutralización. Por esta razón, para detectar un punto de equivalencia en una titulación, es importante elegir un indicador cuyo cambio de color sea cercano al pH en ese punto de equivalencia. Es posible calcular el pH en cualquier punto de la curva de titulación si primero se consideran los efectos de la reacción ácido-base sobre las concentraciones de la disolución, y después se analizan los equilibrios que involucran las especies de los solutos restantes.

SECCIÓN 17.4 El equilibrio entre un compuesto sólido y sus iones en disolución brinda un ejemplo de equilibrio heterogéneo. La **constante del producto de solubilidad** (o simplemente el **producto de solubilidad**), K_{ps}, es una constante de equilibrio que expresa cuantitativamente el grado de disolución de un compuesto. La K_{ps} se puede utilizar para calcular la solubilidad de un compuesto iónico, y viceversa.

SECCIÓN 17.5 Diversos factores experimentales, incluyendo la temperatura, afectan las solubilidades de los compuestos iónicos en agua. La solubilidad de un compuesto iónico ligeramente soluble disminuye por la presencia de un segundo soluto que aporta un ion común (el efecto del ion común). La solubilidad de compuestos que contienen aniones básicos aumenta conforme la disolución se hace más ácida (a medida que el pH disminuye). Las sales con aniones de basicidad despreciable (los aniones de ácidos fuertes) no se ven afectados al disminuir el pH.

La solubilidad de sales metálicas también es afectada por la presencia de ciertas bases de Lewis que reaccionan con iones metálicos para formar **iones complejos** estables. La formación de un ion complejo en disolución acuosa involucra el desplazamiento originado por las bases de Lewis (como el NH_3 y el CN^-) de moléculas de agua ligadas al ion metálico. El grado de formación de tales complejos se expresa de manera cuantitativa mediante la **constante de formación** del ion complejo. Los **óxidos e hidróxidos anfotéricos** son aquellos ligeramente solubles en agua, pero que se disuelven si se les agrega un ácido o una base.

SECCIÓN 17.6 La comparación del producto iónico, Q, con el valor de K_{ps} se puede utilizar para predecir si se formará un precipitado cuando se mezclan disoluciones o si una sal ligeramente soluble se disolverá bajo diversas condiciones. Se forman precipitados cuando $Q > K_{ps}$. Si dos sales tienen solubilidades suficientemente diferentes, puede emplearse precipitación selectiva para precipitar un ion dejando a los otros en la disolución, efectivamente separando a los dos iones.

SECCIÓN 17.7 Los elementos metálicos presentan grandes diferencias en las solubilidades de sus sales, en su comportamiento ácido-base, y en sus tendencias para formar iones complejos. Estas diferencias pueden utilizarse para separar y detectar la presencia de iones metálicos en las mezclas. El **análisis cualitativo** determina la presencia o ausencia de especies en una muestra, mientras que el **análisis cuantitativo** determina qué cantidad de cada especie está presente. El análisis cualitativo de los iones metálicos en disolución puede realizarse separando los iones en grupos de acuerdo con las reacciones de precipitación, y luego analizando cada grupo para separar e identificar los iones metálicos individuales.

HABILIDADES CLAVE

- Describir el efecto del ion común. (Sección 17.1)
- Explicar cómo funciona una disolución amortiguadora de pH. (Sección 17.2)
- Calcular el pH de una disolución amortiguadora. (Sección 17.2)
- Calcular el pH de una disolución amortiguadora después de la adición de pequeñas cantidades de un ácido fuerte o una base fuerte. (Sección 17.2)
- Calcular el pH en cualquier punto de una titulación ácido fuerte-base fuerte. (Sección 17.3)
- Calcular el pH en cualquier punto de una titulación ácido débil-base fuerte o de una base débil-ácido fuerte. (Sección 17.3)
- Comprender las diferencias entre las curvas de titulación para una titulación ácido fuerte-base fuerte con aquellas en las que el ácido o la base es débil. (Sección 17.3)
- Dada la K_{ps}, la solubilidad molar o la solubilidad másica de una sustancia, calcular las otras dos cantidades. (Sección 17.4)
- Calcular la solubilidad molar en la presencia de un ion común. (Sección 17.5)
- Predecir el efecto del pH sobre la solubilidad. (Sección 17.5)
- Predecir si se formará un precipitado cuando se mezclan disoluciones comparando Q y K_{ps}. (Sección 17.6)
- Calcular las concentraciones de iones necesarias para iniciar la precipitación. (Sección 17.6)
- Explicar el efecto de la formación de iones complejos sobre la solubilidad. (Sección 17.6)

ECUACIÓN CLAVE

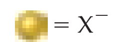
- $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\dfrac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$ [17.9] La ecuación de Henderson-Hasselbalch se utiliza para calcular el pH de una disolución amortiguadora a partir de las concentraciones de un par conjugado ácido-base

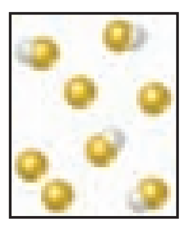
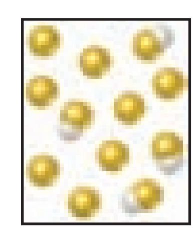
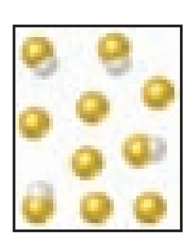
EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

17.1 Las siguientes figuras representan disoluciones acuosas que contienen un ácido débil, HX y su base conjugada, X^-. No se muestran las moléculas de agua ni los cationes. ¿Qué disolución tiene el pH más elevado? Explique. [Sección 17.1]





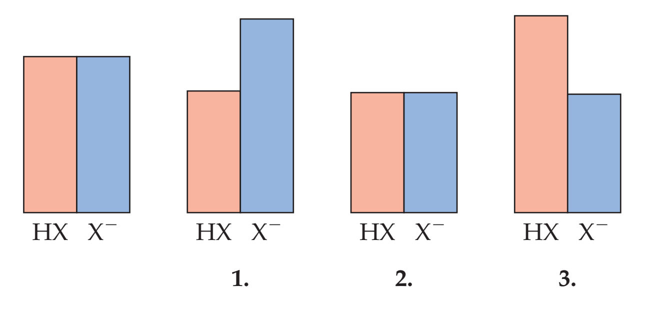




17.2 El vaso de precipitados de la derecha contiene una disolución de ácido acético 0.1 *M* con anaranjado de metilo como indicador. El vaso de precipitados de la izquierda contiene una mezcla de ácido acético 0.1 *M* y acetato de sodio 0.1 *M* con anaranjado de metilo. ***a***) Con base en la figura 16.7, ¿qué puede decirse sobre el pH de cada disolución? ***b***) ¿Cuál disolución es capaz de mantener mejor su pH cuando se agregan cantidades pequeñas de NaOH? Explique. [Secciones 17.1 y 17.2]



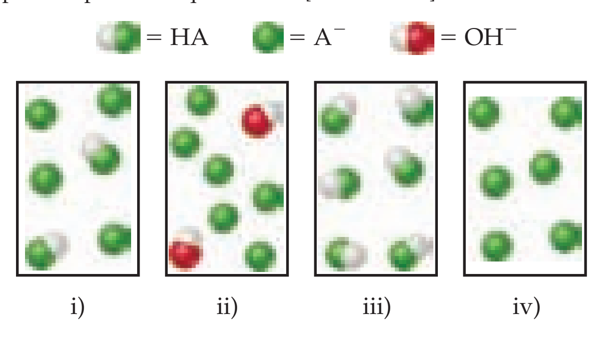
17.3 Una disolución amortiguadora contiene un ácido débil, HX y su base conjugada. El ácido débil tiene un pK_a de 4.5, y la disolución amortiguadora tiene un pH de 4.3. Sin realizar cálculos, prediga si $[\text{HX}] = [\text{X}^-]$, $[\text{HX}] > [\text{X}^-]$, o $[\text{HX}] < [\text{X}^-]$. Explique. [Sección 17.2]

17.4 El dibujo de la izquierda representa una disolución amortiguadora compuesta por concentraciones iguales de un ácido débil, HX y su base conjugada, X^-. Las alturas de las columnas son proporcionales a las concentraciones de los componentes de la disolución amortiguadora. ***a***) ¿Cuál de los tres dibujos, 1, 2 o 3, representa a la disolución amortiguadora después de que se agrega un ácido fuerte? ***b***) ¿Cuál de los tres representa a la disolución amortiguadora después de que se agrega una base fuerte? ***c***) ¿Cuál de los tres representa una situación que no puede darse a partir de agregar un ácido o una base? [Sección 17.2]

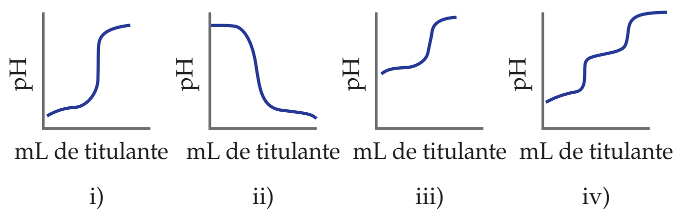


17.5 Los siguientes dibujos representan disoluciones en varias etapas de la titulación de un ácido débil, HA, con NaOH. (Por claridad, se omiten los iones Na^+ y las moléculas de agua). ¿A qué región de la curva de titulación corresponde cada dibujo: ***a***) antes de la

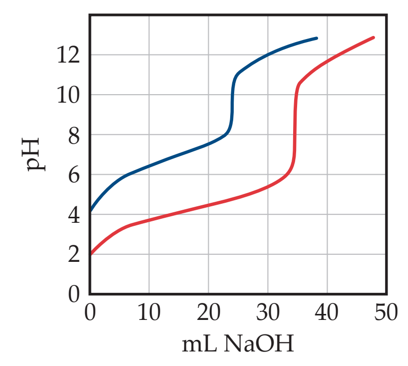
adición de NaOH, ***b***) después de la adición de NaOH pero antes del punto de equivalencia, ***c***) en el punto de equivalencia, ***d***) después del punto de equivalencia? [Sección 17.3]



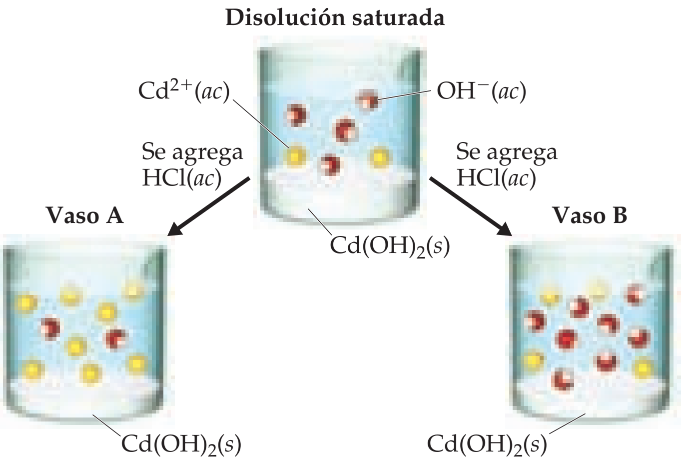
17.6 Relacione las siguientes descripciones de curvas de titulación con los diagramas: ***a***) un ácido fuerte agregado a una base fuerte, ***b***) una base fuerte agregada a un ácido débil, ***c***) una base fuerte agregada a un ácido fuerte, ***d***) una base fuerte agregada a un ácido poliprótico. [Sección 17.3]



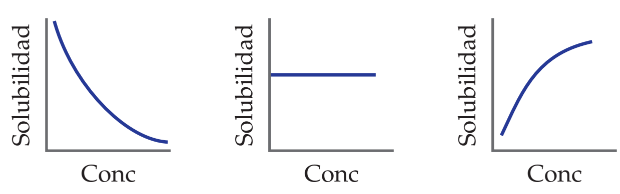
17.7 Se titulan volúmenes iguales de dos ácidos con NaOH 0.10 *M*, dando como resultado las dos curvas de titulación que se muestran en la siguiente figura. ***a***) ¿Qué curva corresponde a la disolución ácida más concentrada? ***b***) ¿Cuál corresponde al ácido con la K_a más grande? Explique. [Sección 17.3]



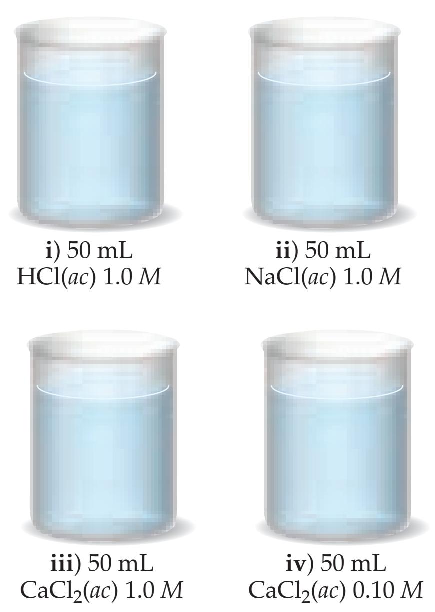
17.8 En el vaso de precipitados central se muestra una disolución saturada de $Cd(OH)_2$. Si se agrega una disolución de ácido clorhídrico, se incrementará la solubilidad del $Cd(OH)_2$, ocasionando que se disuelva sólido adicional. ¿Cuál de las dos opciones, vaso A o vaso B, representa exactamente la disolución después de que se ha restablecido el equilibrio? Explique. (Por claridad, se omiten las moléculas de agua y los iones Cl^-). [Secciones 17.4 y 17.5]



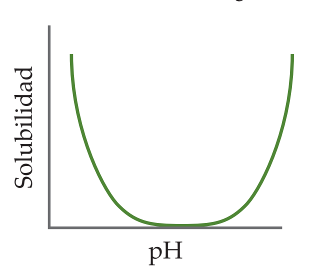
17.9 Las siguientes gráficas representan el comportamiento del $BaCO_3$ en diferentes circunstancias. En cada caso, el eje vertical indica la solubilidad del $BaCO_3$ y el eje horizontal representa la concentración de algún otro reactivo. ***a***) ¿Qué gráfica representa lo que le ocurre a la solubilidad del $BaCO_3$ cuando se le agrega HNO_3? ***b***) ¿Qué gráfica representa lo que le ocurre a la solubilidad del $BaCO_3$ cuando se le agrega Na_2CO_3? ***c***) ¿Cuál representa lo que le ocurre a la solubilidad del $BaCO_3$ cuando se le agrega $NaNO_3$? [Sección 17.5]



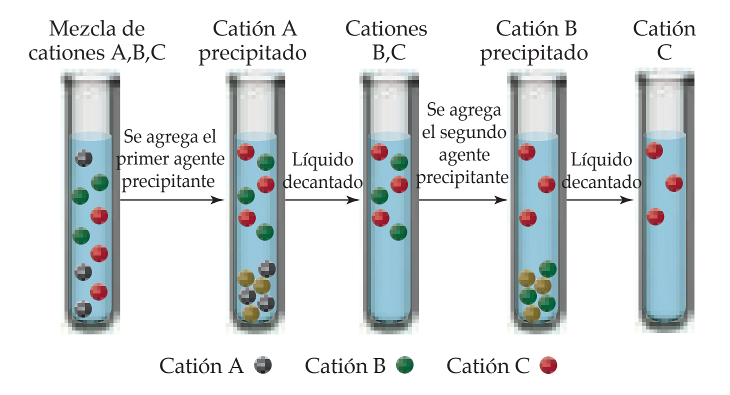
17.10 El $Ca(OH)_2$ tiene una K_{ps} de 6.5×10^{-6}. ***a***) Si 0.370 g de $Ca(OH)_2$ se agregan a 500 mL de agua y a la mezcla se le permite llegar al equilibrio, ¿la disolución estará saturada? ***b***) Si 150 mL de la disolución del inciso *a*) se agregan a cada uno de los vasos aquí mostrados, ¿en cuál de ellos, si acaso, se formará un precipitado? En los casos donde hay precipitados, ¿cuál es su identidad? [Sección 17.6]



17.11 ¿Cuál es el nombre que se da al tipo de comportamiento que presenta un hidróxido metálico en esta gráfica? [Sección 17.5]



17.12 Se separan tres cationes, Ni^{2+}, Cu^{2+} y Ag^{+}, empleando dos agentes precipitantes distintos. De acuerdo con la figura 17.23, ¿cuáles son los dos agentes precipitantes que se podrían utilizar? Con estos agentes, indique cuál de los cationes es A, cuál es B y cuál es C. [Sección 17.7]



EL EFECTO DEL ION COMÚN (sección 17.1)

17.13 ***a***) ¿Qué es el efecto del ion común? ***b***) Dé un ejemplo de una sal que pueda disminuir la ionización del HNO_2 en disolución.

17.14 ***a***) Considere el equilibrio $B(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^{+}(ac) + OH^{-}(ac)$. Utilizando el principio de Le Châtelier, explique el efecto de la presencia de una sal de HB^{+} sobre la ionización de B. ***b***) Dé un ejemplo de una sal que puede disminuir la ionización del NH_3 en disolución.

17.15 Utilice la información del apéndice D para calcular el pH de ***a***) una disolución que es 0.060 *M* en propionato de potasio (C_2H_5COOK o $KC_3H_5O_2$) y 0.085 *M* en ácido propiónico (C_2H_5COOH o $HC_3H_5O_2$); ***b***) una disolución que es 0.075 *M* en trimetilamina, $(CH_3)_3N$, y 0.10 *M* en cloruro de trimetilamonio, $(CH_3)_3NHCl$; ***c***) una disolución que se preparó mezclando 50.0 mL de ácido acético 0.15 *M* y 50.0 mL de acetato de sodio 0.20 *M*.

17.16 Utilice la información del apéndice D para calcular el pH de ***a***) una disolución que es 0.250 *M* en formiato de sodio (HCOONa) y 0.100 *M* en ácido fórmico (HCOOH); ***b***) una disolución que es 0.510 *M* en piridina (C_5H_5N) y 0.450 *M* en cloruro de piridinio (C_5H_5NHCl); ***c***) una disolución que se prepara combinando 55 mL de ácido fluorhídrico 0.050 *M* con 125 mL de fluoruro de sodio 0.10 *M*.

17.17 ***a***) Calcule el porcentaje de ionización del ácido butanoico 0.0075 *M* ($K_a = 1.5 \times 10^{-5}$). ***b***) Calcule el porcentaje de ionización del ácido butanoico 0.0075 *M* en una disolución que contiene butanoato de sodio 0.085 *M*.

17.18 ***a***) Calcule el porcentaje de ionización del ácido láctico 0.125 *M* ($K_a = 1.4 \times 10^{-4}$). ***b***) Calcule el porcentaje de ionización del ácido láctico 0.125 *M* en una disolución que contiene lactato de sodio 0.0075 *M*.

DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS (sección 17.2)

17.19 Explique por qué una mezcla de CH_3COOH y CH_3COONa puede actuar como una disolución amortiguadora, mientras que una mezcla de HCl y NaCl no puede hacerlo.

17.20 Explique por qué una mezcla que se forma mezclando 100 mL de CH_3COOH 0.100 *M* y 50 mL de NaOH 0.100 *M* actuará como una disolución amortiguadora.

17.21 ***a***) Calcule el pH de una disolución amortiguadora que es 0.12 *M* en ácido láctico y 0.11 *M* en lactato de sodio. ***b***) Calcule el pH de una disolución amortiguadora formada por la mezcla de 85 mL de ácido láctico 0.13 *M* y 95 mL de lactato de sodio 0.15 *M*.

17.22 ***a***) Calcule el pH de una disolución amortiguadora que es 0.105 *M* en $NaHCO_3$ y 0.125 *M* en Na_2CO_3. ***b***) Calcule el pH de una disolución formada por la mezcla de 65 mL de $NaHCO_3$ 0.20 *M* con 75 mL de Na_2CO_3 0.15 *M*.

17.23 Una disolución amortiguadora se prepara agregando 20.0 g de acetato de sodio (CH_3COONa) a 500 mL de una disolución de ácido acético 0.150 *M* (CH_3COOH). ***a***) Determine el pH de la disolución amortiguadora. ***b***) Escriba la ecuación iónica completa de la reacción que sucede cuando se agregan unas cuantas gotas de ácido clorhídrico a la disolución amortiguadora. ***c***) Escriba la ecuación iónica completa para la reacción que ocurre cuando se agregan unas cuantas gotas de disolución de hidróxido de sodio a la disolución amortiguadora.

17.24 Se prepara una disolución amortiguadora agregando 10.0 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) a 250 mL de una disolución de NH_3 1.00 *M*. ***a***) ¿Cuál es el pH de esta disolución amortiguadora? ***b***) Escriba la ecuación iónica completa para la reacción que sucede cuando se agregan unas cuantas gotas de ácido nítrico a la disolución amortiguadora. ***c***) Escriba la ecuación iónica completa para la reacción que ocurre cuando se agregan unas cuantas gotas de disolución de hidróxido de potasio a la disolución amortiguadora.

17.25 Se le pide preparar una disolución amortiguadora con pH = 3.00 partiendo de 1.25 L de una disolución de ácido fluorhídrico (HF) 1.00 *M* y una cantidad de fluoruro de sodio (NaF). ***a***) ¿Cuál es el pH de una disolución de ácido fluorhídrico antes de agregar el fluoruro de sodio? ***b***) ¿Cuántos gramos de fluoruro de sodio deberían agregarse para preparar la disolución amortiguadora? Desprecie el pequeño cambio de volumen que ocurre cuando se agrega el fluoruro de sodio.

17.26 Se le pide preparar una disolución amortiguadora con pH = 4.00 partiendo de 1.50 L de una disolución de ácido benzoico (C_6H_5COOH) 0.0200 *M* y una cantidad de benzoato de sodio (C_6H_5COONa). ***a***) ¿Cuál es el pH de la disolución de ácido benzoico antes de agregar el benzoato de sodio? ***b***) ¿Cuántos gramos de benzoato de sodio deberían agregarse para preparar la disolución amortiguadora? Desprecie el pequeño cambio de volumen que ocurre cuando se agrega el benzoato de sodio.

17.27 Una disolución amortiguadora contiene 0.10 moles de ácido acético y 0.13 moles de acetato de sodio en 1.00 L. ***a***) ¿Cuál es

el pH de esta disolución amortiguadora? ***b***) ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de que se le agregan 0.02 moles de KOH? ***c***) ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de la adición de 0.02 moles de HNO_3?

17.28 Una disolución amortiguadora contiene 0.15 moles de ácido propiónico (C_2H_5COOH) y 0.10 moles de propionato de sodio (C_2H_5COONa) en 1.20 L. ***a***) ¿Cuál es el pH de esta disolución amortiguadora? ***b***) ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de la adición de 0.01 moles de NaOH? ***c***) ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de la adición de 0.01 moles de HI?

17.29 ***a***) ¿Cuál es el cociente de con respecto al H_2CO_3 en la sangre con un pH de 7.4? ***b***) ¿Cuál es el cociente del con respecto al H_2CO_3 en un maratonista exhausto cuyo pH sanguíneo es de 7.1?

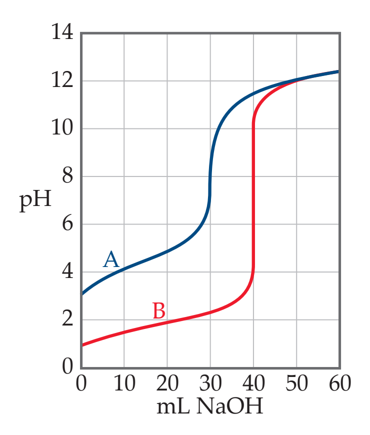
17.30 Una disolución amortiguadora, que consiste en y , ayuda a controlar el pH de los fluidos fisiológicos. Muchas bebidas carbonatadas también utilizan este sistema amortiguador. ¿Cuál es el pH de una bebida en la que los componentes amortiguadores principales son 6.5 g de NaH_2PO_4 y 8.0 g de Na_2HPO_4 por 355 mL de disolución?

17.31 Se le pide que prepare una disolución amortiguadora con un pH de 3.50, y tiene las siguientes disoluciones 0.10 *M* disponibles: HCOOH, CH_3COOH, H_3PO_4, HCOONa, CH_3COONa y NaH_2PO_4. ¿Cuál de estas disoluciones utilizaría? ¿Cuántos mililitros de cada disolución emplearía para preparar aproximadamente un litro de la disolución amortiguadora?

17.32 Se le pide que prepare una disolución amortiguadora con un pH de 5.00, y tiene las siguientes disoluciones 0.10 *M* disponibles: HCOOH, HCOONa, CH_3COOH, CH_3COONa, HCN y NaCN. ¿Cuál de estas disoluciones utilizaría? ¿Cuántos mililitros de cada disolución emplearía para preparar aproximadamente un litro de la disolución amortiguadora?

TITULACIONES ÁCIDO-BASE (sección 17.3)

17.33 La siguiente gráfica muestra las curvas de titulación de dos ácidos monopróticos. ***a***) ¿Cuál es la curva que corresponde al ácido fuerte? ***b***) ¿Cuál es el pH aproximado en el punto de equivalencia de cada titulación? ***c***) 40.0 mL de cada ácido se titularon con una base 0.100 *M*. ¿Cuál ácido está más concentrado?



17.34 ¿Cómo difiere la titulación de un ácido monoprótico fuerte con una base fuerte de la titulación de un ácido monoprótico débil con una base fuerte, con respecto a lo siguiente? ***a***) Cantidad de base requerida para alcanzar el punto de equivalencia, ***b***) el pH al inicio de la titulación, ***c***) el pH en el punto de equivalencia, ***d***) el pH después de la adición de un ligero exceso de base, ***e***) la elección de un indicador para determinar el punto de equivalencia.

17.35 Las muestras de ácido nítrico y acético que aquí se ilustran se titulan con una disolución de NaOH(*ac*) 0.100 *M*.



25.0 mL de HNO_3(*ac*) 1.0 *M*



25.0 mL de CH_3COOH(*ac*) 1.0 *M*

Determine si cada uno de los siguientes enunciados, respecto a estas titulaciones, es verdadero o falso.

a) Se requiere un volumen mayor de NaOH(*ac*) para alcanzar el punto de equivalencia en la titulación del HNO_3.
b) El pH en el punto de equivalencia de la titulación del HNO_3 será menor que el pH en el punto de equivalencia de la titulación del CH_3COOH.
c) La fenolftaleína sería un indicador adecuado para detectar el punto de equivalencia en ambas titulaciones.

17.36 Determine si cada uno de los siguientes enunciados, concernientes a las titulaciones del problema 17.35, es verdadero o falso:
a) El pH en el inicio de las dos titulaciones será el mismo.
b) Ambas curvas de titulación serán esencialmente idénticas después de pasar el punto de equivalencia.
c) El rojo de metilo sería un indicador adecuado para ambas titulaciones.

17.37 Prediga si el punto de equivalencia de cada una de las siguientes titulaciones se encuentra por arriba, por debajo o en un pH de 7: ***a***) $NaHCO_3$ titulado con NaOH, ***b***) NH_3 titulado con HCl, ***c***) KOH titulado con HBr.

17.38 Prediga si el punto de equivalencia de cada una de las siguientes titulaciones se encuentra por arriba, por debajo o en un pH de 7: ***a***) ácido fórmico titulado con NaOH, ***b***) hidróxido de calcio titulado con ácido perclórico, ***c***) piridina titulada con ácido nítrico.

17.39 Como se muestra en la figura 16.7, el indicador azul de timol tiene dos cambios de color. ¿En general, cuál cambio de color será más conveniente para la titulación de un ácido débil con una base fuerte?

17.40 Suponga que 30.0 mL de una disolución 0.10 *M* de una base débil B que acepta un protón se titula con una disolución 0.10 *M* del ácido monoprótico fuerte HX. ***a***) ¿Cuántos moles de HX se han agregado en el punto de equivalencia? ***b***) ¿Cuál es la forma predominante de B en el punto de equivalencia? ***c***) ¿Qué factor determina el pH en el punto de equivalencia? ***d***) ¿Qué indicador, fenolftaleína o rojo de metilo, será la mejor elección para esta titulación?

17.41 ¿Cuántos mililitros de NaOH 0.0850 *M* se requieren para titular cada una de las siguientes disoluciones en el punto de equivalencia: ***a***) 40.0 mL de HNO_3 0.0900 *M*, ***b***) 35.0 mL de CH_3COOH 0.0850 *M*, ***c***) 50.0 mL de una disolución que contiene 1.85 g de HCl por litro?

17.42 ¿Cuántos mililitros de HCl 0.105 *M* se requieren para titular cada una de las siguientes disoluciones en el punto de equivalencia: ***a***) 45.0 mL de NaOH 0.0950 *M*, ***b***) 22.5 mL de NH_3

0.118 *M*, ***c***) 125.0 mL de una disolución que contiene 1.35 g de NaOH por litro?

17.43 Una muestra de 20.0 mL de una disolución de HBr 0.200 *M* se titula con una disolución de NaOH 0.200 *M*. Calcule el pH de la disolución después de que se agregan los siguientes volúmenes de base: ***a***) 15.0 mL, ***b***) 19.9 mL, ***c***) 20.0 mL, ***d***) 20.1 mL, ***e***) 35.0 mL.

17.44 Una muestra de 20.0 mL de KOH 0.150 *M* se titula con una disolución de $HClO_4$ 0.125 *M*. Calcule el pH después de que se agregan los siguientes volúmenes de ácido: ***a***) 20.0 mL, ***b***) 23.0 mL, ***c***) 24.0 mL, ***d***) 25.0 mL, ***e***) 30.0 mL.

17.45 Una muestra de 35.0 mL de ácido acético 0.150 *M* (CH_3COOH) se titula con una disolución de NaOH 0.150 *M*. Calcule el pH después de que se agregan los siguientes volúmenes de base: ***a***) 0 mL, ***b***) 17.5 mL, ***c***) 34.5 mL, ***d***) 35.0 mL, ***e***) 35.5 mL, ***f***) 50.0 mL.

17.46 Considere la titulación de 30.0 mL de NH_3 0.050 *M* con HCl 0.025 *M*. Calcule el pH después de que se agregan los siguientes volúmenes de titulante: ***a***) 0 mL, ***b***) 20.0 mL, ***c***) 59.0 mL, ***d***) 60.0 mL, ***e***) 61.0 mL, ***f***) 65.0 mL.

17.47 Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de disoluciones 0.200 *M* de cada una de las siguientes bases con HBr 0.200 *M*: ***a***) hidróxido de sodio (NaOH), ***b***) hidroxilamina (NH_2OH), ***c***) anilina ($C_6H_5NH_2$).

17.48 Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de disoluciones 0.100 *M* de cada uno de los siguientes ácidos con NaOH 0.080 *M*: ***a***) ácido bromhídrico (HBr), ***b***) ácido cloroso ($HClO_2$), ***c***) ácido benzoico (C_6H_5COOH).

EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD Y FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD (secciones 17.4 y 17.5)

17.49 ***a***) ¿Por qué la concentración de un sólido no disuelto no se incluye explícitamente en la expresión de la constante del producto de solubilidad? ***b***) Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad para cada uno de los siguientes electrolitos fuertes: AgI, $SrSO_4$, $Fe(OH)_2$ y Hg_2Br_2.

17.50 ***a***) Explique la diferencia entre solubilidad y constante del producto de solubilidad. ***b***) Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad para cada uno de los siguientes compuestos iónicos: $MnCO_3$, $Hg(OH)_2$ y $Cu_3(PO_4)_2$.

17.51 ***a***) Si la solubilidad molar del CaF_2 a 35 °C es 1.24×10^{-3} mol/L, ¿cuál es la K_{ps} a esta temperatura? ***b***) Se encontró que 1.1×10^{-2} g de SrF_2 se disuelven por cada 100 mL de disolución acuosa a 25 °C. Calcule el producto de solubilidad para el SrF_2. ***c***) La K_{ps} del $Ba(IO_3)_2$ a 25 °C es 6.0×10^{-10}. ¿Cuál es la solubilidad molar del $Ba(IO_3)_2$?

17.52 ***a***) La solubilidad molar del $PbBr_2$ a 25 °C es 1.0×10^{-2} mol/L. Calcule la K_{ps}. ***b***) Si 0.0490 g de $AgIO_3$ se disuelven por litro de disolución, calcule la constante del producto de solubilidad. ***c***) Utilizando el valor de K_{ps} adecuado que aparece en el apéndice D, calcule el pH de una disolución saturada de $Ca(OH)_2$.

17.53 A 25 °C, 1.00 L de una disolución saturada con oxalato de calcio (CaC_2O_4) contiene 0.0061 g de CaC_2O_4. Calcule la constante del producto de solubilidad para esta sal a 25 °C.

17.54 A 25 °C, 1.00 L de una disolución saturada con yoduro de plomo(II) contiene 0.54 g de PbI_2. Calcule la constante del producto de solubilidad para esta sal a 25 °C.

17.55 Utilizando el apéndice D, calcule la solubilidad molar del AgBr en ***a***) agua pura, ***b***) una disolución de $AgNO_3$ 3.0×10^{-2} *M*, ***c***) una disolución de NaBr 0.10 *M*.

17.56 Calcule la solubilidad del LaF_3 en gramos por litro en ***a***) agua pura, ***b***) una disolución de KF 0.010 *M*, ***c***) una disolución de $LaCl_3$ 0.050 *M*.

17.57 Considere un vaso de precipitados que contiene una disolución saturada de CaF_2 en equilibrio con $CaF_2(s)$ no disuelto. ***a***) Si se adiciona $CaCl_2$ sólido a esta disolución, ¿la cantidad de CaF_2 sólido en el fondo del vaso aumentará, disminuirá o quedará inalterada? ***b***) ¿La concentración de iones Ca^{2+} en la disolución aumentará o disminuirá? ***c***) ¿La concentración de iones F^- en la disolución aumentará o disminuirá?

17.58 Considere un vaso de precipitados que contiene una disolución saturada de PbI_2 en equilibrio con $PbI_2(s)$ no disuelto. ***a***) Si se agrega KI sólido a esta disolución, ¿la cantidad de PbI_2 sólido en el fondo del vaso se incrementará, disminuirá o quedará igual? ***b***) ¿La concentración de iones Pb^{2+} en la disolución aumentará o disminuirá? ***c***) ¿La concentración de iones I^- en la disolución aumentará o disminuirá?

17.59 Calcule la solubilidad del $Mn(OH)_2$ en gramos por litro cuando la disolución se amortigua a un pH de ***a***) 7.0, ***b***) 9.5, ***c***) 11.8.

17.60 Calcule la solubilidad molar del $Ni(OH)_2$ cuando la disolución se amortigua a un pH de ***a***) 8.0, ***b***) 10.0, ***c***) 12.0.

17.61 ¿Cuáles de las siguientes sales serán sustancialmente más solubles en disoluciones ácidas que en agua pura: ***a***) $ZnCO_3$, ***b***) ZnS, ***c***) BiI_3, ***d***) AgCN, ***e***) $Ba_3(PO_4)_2$?

17.62 Para cada una de las siguientes sales ligeramente solubles, escriba la ecuación iónica neta, si la hay, para la reacción con ácido: ***a***) MnS, ***b***) PbF_2, ***c***) $AuCl_3$, ***d***) $Hg_2C_2O_4$, ***e***) CuBr.

17.63 A partir del valor de K_f que aparece en la tabla 17.1, calcule la concentración de Ni^{2+} en 1.0 L de una disolución que contiene un total de 1×10^{-3} moles del ion níquel(II) y que es 0.20 *M* en NH_3.

17.64 ¿Hasta qué concentración final de NH_3 debe ajustarse una disolución para solo disolver 0.020 moles de NiC_2O_4 ($K_{ps} = 4 \times 10^{-10}$) en 1.0 L de disolución? (*Sugerencia:* Puede ignorar la hidrólisis del ${C_2O_4}^{2-}$ porque la disolución será muy básica).

17.65 Utilizando los valores de K_{ps} para el AgI y de K_f para el ${Ag(CN)_2}^-$, ***a***) calcule la solubilidad molar del AgI en agua pura, ***b***) determine la constante de equilibrio para la reacción:

$$AgI(s) + 2\,CN^-(ac) \rightleftharpoons {Ag(CN)_2}^-(ac) + I^-(ac)$$

c) Obtenga la solubilidad molar del AgI en una disolución de NaCN 0.100 *M*.

17.66 Utilizando el valor de K_{ps} para el Ag_2S, K_{a1} y K_{a2} para el H_2S y $K_f = 1.1 \times 10^5$ para el , calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción:

$$Ag_2S(s) + 4\,Cl^-(ac) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons 2\,{AgCl_2}^-(ac) + H_2S(ac)$$

PRECIPITACIÓN Y SEPARACIÓN DE IONES (sección 17.6)

17.67 ***a)*** ¿El $Ca(OH)_2$ precipitará de la disolución si el pH de una disolución de $CaCl_2$ 0.050 *M* se ajusta a 8.0? ***b)*** ¿El Ag_2SO_4 precipitará cuando se mezclen 100 mL de $AgNO_3$ 0.050 *M* con 10 mL de una disolución de Na_2SO_4 5.0×10^{-2} *M*?

17.68 ***a)*** El $Co(OH)_2$ precipitará de la disolución si el pH de una disolución de $Co(NO_3)_2$ 0.020 *M* se ajusta a 8.5? ***b)*** ¿El $AgIO_3$ precipitará cuando se mezclen 20 mL de $AgNO_3$ 0.010 *M* con 10 mL de una disolución de $NaIO_3$ 0.015 *M*? (La K_{ps} del $AgIO_3$ es 3.1×10^{-8}).

17.69 Calcule el pH mínimo necesario para precipitar $Mn(OH)_2$ de forma tan completa que la concentración de Mn^{2+} sea menor que 1 μg por litro [1 parte por billón (ppb)].

17.70 Suponga que 10 mL de una muestra de una disolución se analizarán para detectar al ion I^- mediante la adición de una gota (0.2 mL) de $Pb(NO_3)_2$ 0.10 *M*. ¿Cuál es el número mínimo de gramos de I^- que debe estar presente en la disolución para que se forme $PbI_2(s)$?

17.71 Una disolución contiene Ag^+ 2.0×10^{-4} *M* y Pb^{2+} 1.5×10^{-3} *M*. Si se agrega NaI, ¿cuál precipitará primero, el AgI ($K_{ps} = 8.3 \times 10^{-17}$) o el PbI_2 ($K_{ps} = 7.9 \times 10^{-9}$)? Especifique la concentración de I^- que se necesita para iniciar la precipitación.

17.72 Una disolución de Na_2SO_4 se agrega gota a gota a una disolución que es 0.010 *M* en Ba^{2+} y 0.010 *M* en Sr^{2+}. ***a)*** ¿Qué concentración de se necesita para comenzar la precipitación? (Ignore los cambios de volumen. $BaSO_4$: $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-10}$; $SrSO_4$: $K_{ps} = 3.2 \times 10^{-7}$). ***b)*** ¿Cuál catión precipitará primero? ***c)*** ¿Cuál es la concentración de cuando el segundo catión comienza a precipitar?

17.73 Una disolución contiene tres aniones con las siguientes concentraciones: CrO_4^{2-} 0.20 *M*, 0.10 *M* y Cl^- 0.010 *M*. Si una disolución diluida de $AgNO_3$ se agrega lentamente a la disolución, ¿cuál es el compuesto que precipitará primero: Ag_2CrO_4 ($K_{ps} = 1.2 \times 10^{-12}$), Ag_2CO_3 ($K_{ps} = 8.1 \times 10^{-12}$) o AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$)?

17.74 Una disolución de Na_2SO_4 1.0 *M* se agrega poco a poco a 10.0 mL de una disolución que es 0.20 *M* en Ca^{2+} y 0.30 *M* en Ag^+. ***a)*** ¿Cuál compuesto precipitará primero: $CaSO_4$ ($K_{ps} = 2.4 \times 10^{-5}$) o Ag_2SO_4 ($K_{ps} = 1.5 \times 10^{-5}$)? ***b)*** ¿Cuánta disolución de Na_2SO_4 debe agregarse para iniciar la precipitación?

ANÁLISIS CUALITATIVO DE ELEMENTOS METÁLICOS (sección 17.7)

17.75 Una disolución que contiene un número desconocido de iones metálicos se trata con HCl diluido; no se forma precipitado alguno. El pH se ajusta aproximadamente a 1, y se burbujea H_2S a través de la disolución. De nuevo, no se forman precipitados. El pH de la disolución después se ajusta a aproximadamente 8. De nuevo se burbujea H_2S a través de la disolución. Esta vez se forma un precipitado. El filtrado de esta disolución se trata con $(NH_4)_2HPO_4$. No se forman precipitados. ¿Cuáles de los iones metálicos estudiados en la sección 17.7 es posible que estén presentes? ¿Cuáles definitivamente están ausentes dentro de los límites de estas pruebas?

17.76 Un sólido desconocido es soluble por completo en agua. Cuando se le agrega HCl diluido, se forma un precipitado. Después de que se filtra el precipitado, el pH se ajusta aproximadamente a 1 y se le burbujea con H_2S; nuevamente se forma un precipitado. Después de filtrar este precipitado, el pH se ajusta a 8 y de nuevo se burbujea con H_2S; no hay precipitado. Ningún precipitado se forma después de la adición de $(NH_4)_2HPO_4$. La disolución restante muestra un color amarillo en una prueba a la flama (véase la figura 7.21). De acuerdo con estas observaciones, ¿cuál de los siguientes compuestos podrían estar presentes, cuáles definitivamente están presentes y cuáles definitivamente están ausentes? CdS, $Pb(NO_3)_2$, HgO, $ZnSO_4$, $Cd(NO_3)_2$ y Na_2SO_4.

17.77 En el curso de varios procedimientos de análisis cualitativo, se encontraron las siguientes mezclas: ***a)*** Zn^{2+} y Cd^{2+}, ***b)*** $Cr(OH)_3$ y $Fe(OH)_3$, ***c)*** Mg^{2+} y K^+, ***d)*** Ag^+ y Mn^{2+}. Sugiera cómo podría separarse cada mezcla.

17.78 Sugiera cómo pueden separarse los cationes de cada una de las siguientes mezclas en disolución: ***a)*** Na^+ y Cd^{2+}, ***b)*** Cu^{2+} y Mg^{2+}, ***c)*** Pb^{2+} y Al^{3+}, ***d)*** Ag^+ y Hg^{2+}.

17.79 ***a)*** La precipitación de los cationes del grupo 4 de la figura 17.23 requiere un medio básico. ¿Por qué? ***b)*** ¿Cuál es la diferencia más importante entre los sulfuros precipitados del grupo 2 y aquellos precipitados del grupo 3? ***c)*** Sugiera un procedimiento que serviría para volver a disolver a los cationes del grupo 3 después de su precipitación.

17.80 Un estudiante apurado por terminar su trabajo de laboratorio decide que su análisis cualitativo del compuesto desconocido contiene un ion metálico del grupo 4 de la figura 17.23. Por lo tanto, prueba directamente su muestra con $(NH_4)_2HPO_4$, saltándose las primeras pruebas para los iones metálicos de los grupos 1, 2 y 3. Él observa un precipitado y concluye que un ion metálico del grupo 4 sí está presente. ¿Por qué es una conclusión probablemente errónea?

EJERCICIOS ADICIONALES

17.81 Deduzca una ecuación similar a la de Henderson-Hasselbalch que relacione el pOH de una disolución amortiguadora con el pK_b de su componente básico.

17.82 El ácido bencensulfónico es un ácido monoprótico con un $pK_a = 2.25$. Calcule el pH de una disolución amortiguadora compuesta por ácido bencensulfónico 0.150 *M* y bencensulfonato de sodio 0.125 *M*.

17.83 El ácido furoico ($HC_5H_3O_3$) tiene una K_a de 6.76×10^{-4} a 25 °C. Calcule el pH a 25 °C de ***a***) una disolución que se forma agregando 25.0 g de ácido furoico y 30.0 g de furoato de sodio ($NaC_5H_3O_3$) a suficiente agua para formar 0.250 L de disolución; ***b***) una disolución que se forma mezclando 30.0 mL de $HC_5H_3O_3$ 0.250 *M* y 20.0 mL de $NaC_5H_3O_3$ 0.22 *M*, y diluyendo el volumen total a 125 mL; ***c***) una disolución que se prepara agregando 50.0 mL de una disolución de NaOH 1.65 *M* a 0.500 L de $HC_5H_3O_3$ 0.0850 *M*.

17.84 El indicador ácido-base verde de bromocresol es un ácido débil. Las formas ácida (amarilla) y básica (azul) del indicador están presentes en concentraciones iguales en una disolución cuando el pH es 4.68. ¿Cuál es la pK_a del verde de bromocresol?

17.85 Se mezclan cantidades iguales de disoluciones 0.010 *M* de un ácido HA y una base B. El pH de la disolución resultante es 9.2. ***a***) Escriba la ecuación de equilibrio y la expresión de la constante de equilibrio para la reacción entre HA y B. ***b***) Si la K_a para el HA es 8.0×10^{-5}, ¿cuál es el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre HA y B? ***c***) ¿Cuál es el valor de K_b para B?

17.86 Se preparan dos disoluciones amortiguadoras agregando un número igual de moles de ácido fórmico (HCOOH) y formiato de sodio (HCOONa) a suficiente agua para preparar 1.00 L de disolución. La disolución amortiguadora A se prepara utilizando 1.00 mol de ácido fórmico y 1.00 mol de formato de sodio. La disolución amortiguadora B se prepara utilizando 0.010 moles de cada uno. ***a***) Calcule el pH de cada disolución amortiguadora y explique por qué son iguales. ***b***) ¿Cuál disolución amortiguadora tendrá la mayor capacidad amortiguadora? Explique. ***c***) Calcule el cambio de pH para cada disolución amortiguadora después de la adición de 1.0 mL de HCl 1.00 *M*. ***d***) Calcule el cambio de pH para cada disolución amortiguadora después de la adición de 10 mL de HCl 1.00 *M*. ***e***) Explique sus respuestas a los incisos *c*) y *d*) en vista de su respuesta al inciso *b*).

17.87 Un bioquímico necesita 750 mL de una disolución amortiguadora de ácido acético-acetato de sodio con un pH de 4.50. El acetato de sodio sólido (CH_3COONa) y el ácido acético glacial (CH_3COOH) están disponibles. El ácido acético glacial tiene 99% de CH_3COOH en masa y tiene una densidad de 1.05 g/mL. Si la disolución amortiguadora debe ser 0.15 *M* en CH_3COOH, ¿cuántos gramos de CH_3COONa y cuántos mililitros de ácido acético glacial deben utilizarse?

17.88 Una muestra de 0.2140 g de un ácido monoprótico desconocido se disolvió en 25.0 mL de agua, y se tituló con NaOH 0.0950 *M*. El ácido requirió 27.4 mL de la base para llegar al punto de equivalencia. ***a***) ¿Cuál es la masa molar del ácido? ***b***) Después de agregarse 15.0 mL de la base durante la titulación, se encontró que el pH era de 6.50. ¿Cuál es la K_a del ácido desconocido?

17.89 Una muestra de 0.1687 g de un ácido monoprótico desconocido se disolvió en 250 mL de agua y se tituló con NaOH 0.1150 *M*. El ácido requirió 15.5 mL de la base para llegar al punto de equivalencia. ***a***) ¿Cuál es la masa molar del ácido? ***b***) Después de añadirse 7.25 mL de la base durante la titulación, se encontró que el pH era de 2.85. ¿Cuál es la K_a para el ácido desconocido?

17.90 Demuestre que el pH en el punto de semiequivalencia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte (donde el volumen de la base agregada es la mitad del que se necesita para llegar al punto de equivalencia) es igual al pK_a del ácido.

17.91 Un ácido débil hipotético, HA, se combinó con NaOH en las siguientes proporciones: 0.20 moles de HA, 0.080 moles de NaOH. La mezcla se diluyó hasta un volumen total de 1.0 L y se midió el pH. ***a***) Si el pH = 4.80, ¿cuál es el pK_a del ácido? ***b***) ¿Cuántos moles adicionales de NaOH deberían agregarse a la disolución para aumentar el pH a 5.00?

[17.92] ¿Cuál es el pH de una disolución que se preparó mezclando 0.30 moles de NaOH, 0.25 moles de Na_2HPO_4 y 0.20 moles de H_3PO_4 con agua y diluyendo la disolución hasta 1.00 L?

[17.93] Suponga que quiere realizar un experimento fisiológico que necesita una disolución amortiguadora a un pH de 6.5. Descubre que el organismo con el que está trabajando no es sensible al diácido débil H_2X ($K_{a1} = 2 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 5.0 \times 10^{-7}$) o a sus sales de sodio. Tiene disponible una disolución 1.0 *M* de este ácido y una disolución de NaOH 1.0 *M*. ¿Qué cantidad de la disolución de NaOH debe agregar a 1.0 L del ácido para producir una disolución amortiguadora a un pH de 6.50? (Ignore cualquier cambio de volumen).

[17.94] ¿Cuántos microlitros de una disolución de NaOH 1.000 *M* debe agregar a 25.00 mL de una disolución 0.1000 *M* de ácido láctico ($CH_3CH(OH)COOH$ o $HC_3H_5O_3$] para producir una disolución amortiguadora con un pH = 3.75?

17.95 Un individuo que padece de ansiedad comienza a respirar rápido y como resultado sufre una alcalosis, un aumento en el pH sanguíneo. ***a***) Utilizando la ecuación 17.10, explique cómo la respiración acelerada ocasiona que aumente el pH de la sangre. ***b***) Una cura para este problema es respirar en una bolsa de papel. ¿Por qué este procedimiento disminuye el pH de la sangre?

17.96 Para cada par de compuestos, utilice los valores de K_{ps} para determinar cuál tiene la mayor solubilidad molar: ***a***) CdS o CuS, ***b***) $PbCO_3$ o $BaCrO_4$, ***c***) $Ni(OH)_2$ o $NiCO_3$, ***d***) AgI o Ag_2SO_4.

17.97 La solubilidad del $CaCO_3$ es dependiente del pH. ***a***) Calcule la solubilidad molar del $CaCO_3$ ($K_{ps} = 4.5 \times 10^{-9}$) despreciando el carácter ácido-base del ion carbonato. ***b***) Utilice la expresión de K_b para el ion CO_3^{2-} y determine la constante de equilibrio de la reacción:

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + HCO_3^-(ac) + OH^-(ac)$$

c) Si se supone que las únicas fuentes de los iones Ca^{2+}, HCO_3^- y OH^- provienen del $CaCO_3$ al disolverse, ¿cuál es la solubilidad molar de $CaCO_3$ empleando la expresión precedente? ¿Cuál es el pH? ***d***) Si el pH se amortigua en 8.2 (según los registros históricos para el océano), ¿cuál es la solubilidad molar del $CaCO_3$? ***e***) Si el pH se amortigua en 7.5, ¿cuál es la solubilidad molar del $CaCO_3$? ¿Qué tanto se incrementa la solubilidad debido a esta caída del pH?

17.98 El esmalte dental está compuesto por hidroxiapatita, cuya fórmula simplificada es $Ca_5(PO_4)_3OH$ y cuya $K_{ps} = 6.8 \times 10^{-27}$. Como se explica en el recuadro "La química y la vida" de la página 730, el fluoruro del agua fluorada o de la pasta dental reacciona con la hidroxiapatita para formar fluoroapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$, cuya $K_{ps} = 1.0 \times 10^{-60}$. ***a***) Escriba la

expresión para la constante de solubilidad de la hidroxiapatita y para la fluoroapatita. ***b***) Calcule la solubilidad molar de cada uno de estos compuestos.

17.99 De la tabla 17.1, utilice la constante del producto de solubilidad para el $Cr(OH)_3$ ($K_{ps} = 6.7 \times 10^{-31}$) y la constante de formación para el $Cr(OH)_4^-$, para determinar la concentración de $Cr(OH)_4^-$ en una disolución que se amortigua a pH = 10.0 y que está en equilibrio con el $Cr(OH)_3$ sólido.

17.100 Calcule la solubilidad del $Mg(OH)_2$ en NH_4Cl 0.50 *M*.

17.101 La constante del producto de solubilidad del permanganato de bario, $Ba(MnO_4)_2$ es 2.5×10^{-10}. Suponga que el $Ba(MnO_4)_2$ sólido está en equilibrio con una disolución de $KMnO_4$. ¿Qué concentración de $KMnO_4$ se necesita para establecer una concentración de 2.0×10^{-8} *M* para el ion Ba^{2+} en la disolución?

17.102 Calcule el cociente de $[Ca^{2+}]$ con respecto a $[Fe^{2+}]$ en un lago en el que el agua está en equilibrio con los depósitos tanto de $CaCO_3$ como de $FeCO_3$. Suponga que el agua es ligeramente básica y que, por lo tanto, la hidrólisis del ion carbonato puede ignorarse.

[17.103] Los productos de solubilidad del $PbSO_4$ y $SrSO_4$ son 6.3×10^{-7} y 3.2×10^{-7}, respectivamente. ¿Cuáles son los valores de $[SO_4^{2-}]$, $[Pb^{2+}]$ y $[Sr^{2+}]$ en una disolución en equilibrio con ambas sustancias?

[17.104] ¿Qué pH de una disolución amortiguadora se necesita para obtener una concentración de Mg^{2+} igual a 3.0×10^{-2} *M* en equilibrio con oxalato de magnesio sólido?

[17.105] El valor de K_{ps} para el $Mg_3(AsO_4)_2$ es 2.1×10^{-20}. El ion se deriva del ácido débil H_3AsO_4 ($pK_{a1} = 2.22$; $pK_{a2} = 6.98$; $pK_{a3} = 11.50$). Cuando se pidió a un estudiante calcular la solubilidad molar del $Mg_3(AsO_4)_2$ en agua, utilizó la expresión de la K_{ps} y supuso que $[Mg^{2+}] = 1.5[AsO_4^{3-}]$. ¿Por qué esto fue un error?

[17.106] El producto de solubilidad del $Zn(OH)_2$ es 3.0×10^{-16}. La constante de formación para el complejo hidroxo, $Zn(OH)_4^{2-}$, es 4.6×10^{17}. ¿Qué concentración de OH^- se necesita para disolver 0.015 moles de $Zn(OH)_2$ en un litro de disolución?

[17.107] El valor de K_{ps} para el $Cd(OH)_2$ es 2.5×10^{-14}. ***a***) ¿Cuál es la solubilidad molar del $Cd(OH)_2$? ***b***) La solubilidad del $Cd(OH)_2$ puede incrementarse mediante la formación del ion complejo ($K_f = 5 \times 10^3$). Si se agrega $Cd(OH)_2$ sólido a una disolución de NaBr, ¿cuál sería la concentración inicial de NaBr necesaria para incrementar la solubilidad molar del $Cd(OH)_2$ a 1.0×10^{-3} moles por litro?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

17.108 ***a***) Escriba la ecuación iónica neta para la reacción que ocurre cuando una disolución de ácido clorhídrico (HCl) se mezcla con una disolución de formiato de sodio ($NaCHO_2$). ***b***) Calcule la constante de equilibrio para esta reacción. ***c***) Calcule las concentraciones de equilibrio de Na^+, Cl^-, H^+ y $HCHO_2$ cuando se mezclan 50.0 mL de HCl 0.15 *M* con 50.0 mL de $NaCHO_2$ 0.15 *M*.

17.109 ***a***) Una muestra de 0.1044 g de un ácido monoprótico desconocido requiere 22.10 mL de NaOH 0.0500 *M* para alcanzar el punto final. ¿Cuál es la masa molar del ácido desconocido? ***b***) Conforme se titula el ácido, el pH de la disolución después de la adición de 11.05 mL de la base es 4.89. ¿Cuál es la K_a del ácido? ***c***) Utilizando el apéndice D, sugiera la identidad del ácido. Tanto la masa molecular como la K_a, ¿concuerdan con su elección?

17.110 Una muestra de 7.5 L de NH_3 gaseoso a 22 °C y 735 torr se burbujea en 0.50 L de una disolución de HCl 0.40 *M*. Suponiendo que todo el NH_3 se disuelve y que el volumen de la disolución permanece igual a 0.50 L, calcule el pH de la disolución resultante.

17.111 La aspirina tiene la fórmula estructural

[Fórmula estructural de la aspirina: anillo bencénico con O—C(=O)—CH$_3$ y C(=O)—OH]

A la temperatura corporal (37 °C), la K_a de la aspirina es igual a 3×10^{-5}. Si dos tabletas de aspirina, cada una con una masa de 325 mg, se disuelven en un estómago lleno cuyo volumen es 1 L y cuyo pH es 2, ¿qué porcentaje de la aspirina está en forma de moléculas neutras?

17.112 ¿Cuál es el pH a 25 °C del agua saturada con CO_2 a una presión parcial de 1.10 atm? La constante de la ley de Henry para el CO_2 a 25 °C es 3.1×10^{-2} mol/L-atm. El CO_2 es un óxido ácido que reacciona con H_2O para formar H_2CO_3.

17.113 $Ca(OH)_2$ en exceso se agita en agua para producir una disolución saturada. La disolución se filtra, y una muestra de 50.00 mL titulada con HCl requiere 11.23 mL de HCl 0.0983 *M* para alcanzar el punto final. Calcule la K_{ps} para el $Ca(OH)_2$. Compare su resultado con el que aparece en el apéndice D. ¿Piensa que la disolución se mantuvo a 25 °C?

17.114 La presión osmótica de una disolución saturada de sulfato de estroncio a 25 °C es 21 torr. ¿Cuál es el producto de solubilidad de esta sal a 25 °C?

17.115 Una concentración de 10-100 partes por billón (en masa) de Ag^+ es un desinfectante efectivo para albercas. Sin embargo, si la concentración excede este intervalo, el ion Ag^+ puede ocasionar efectos adversos para la salud. Una forma de mantener una concentración adecuada de Ag^+ es agregar una sal ligeramente soluble a la alberca. Utilizando los valores de K_{ps} del apéndice D, calcule la concentración de equilibrio del Ag^+ en partes por billón que existiría en equilibrio con ***a***) AgCl, ***b***) AgBr, ***c***) AgI.

[17.116] La fluoración del agua potable se emplea en muchos lugares para ayudar a la prevención de caries dentales. En general, la concentración del ion F^- se ajusta aproximadamente a 1 ppb. Las aguas de algunos suministros también son "duras"; es decir, contienen ciertos cationes como el Ca^{2+}, que interfieren con la acción del jabón. Considere un caso en el que la concentración del Ca^{2+} sea de 8 ppb. ¿Podría formarse un precipitado de CaF_2 en estas condiciones? (Realice las aproximaciones necesarias).

A CONTINUACIÓN...

18.1 LA ATMÓSFERA TERRESTRE
El capítulo inicia con una revisión de los perfiles de temperatura y presión, así como de la composición química de la atmósfera terrestre. Examinaremos la *fotoionización* y la *fotodisociación*, reacciones que resultan de la absorción atmosférica de la radiación solar.

18.2 ACTIVIDADES HUMANAS Y LA ATMÓSFERA TERRESTRE
Después estudiaremos el efecto que las actividades humanas tienen sobre la atmósfera. Analizaremos cómo el ozono atmosférico se consume por reacciones que implican gases producidos por el hombre, y cómo la lluvia ácida y el esmog son resultado de reacciones atmosféricas que incluyen compuestos generados por la actividad humana.

18.3 EL AGUA EN LA TIERRA
Examinaremos el ciclo global del agua, el cual describe cómo el agua se mueve del suelo a la superficie de la atmósfera y de regreso al suelo. Compararemos las composiciones químicas del *agua de mar*, el *agua dulce* y el *agua subterránea*.



LA GRAN ISLA de Hawái.

18.4 ACTIVIDADES HUMANAS Y EL AGUA EN LA TIERRA
Analizaremos cómo el agua en la Tierra está relacionada al clima global y examinaremos una medida de la calidad del agua: la concentración del oxígeno disuelto. El agua para beber y para irrigación deben estar libre de sales y de contaminantes.

18.5 QUÍMICA VERDE
El capítulo concluye analizando la *química verde*, que es una iniciativa internacional para elaborar productos industriales, procesos y reacciones químicos compatibles con una sociedad y un medio ambiente sostenible.

QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE

LA RIQUEZA DE LA VIDA SOBRE la Tierra, representada en la fotografía al inicio del capítulo, es, hasta donde se sabe, única. La atmósfera terrestre, la energía recibida del Sol y la abundancia de agua en nuestro planeta son características necesarias para la vida. El avance de la tecnología y el aumento de la población a nivel mundial han despertado una mayor y renovada atención sobre nuestro ambiente. Paradójicamente, toda la tecnología que provoca contaminación también ofrece las herramientas para ayudar a comprender y manejar nuestro ambiente de una manera benéfica. La química se encuentra frecuentemente en el centro de los asuntos ambientales. El crecimiento económico, tanto de las naciones desarrolladas como las que están en desarrollo, depende mucho de los procesos químicos, los cuales van desde el tratamiento del agua para consumo hasta los procesos industriales. Algunos de estos procesos generan productos o subproductos que son dañinos para el ambiente.

Ahora se está en posición de aplicar los principios aprendidos en capítulos anteriores para comprender cómo funciona nuestro ambiente y cómo las actividades humanas inciden sobre él. Para entender y proteger el ambiente en el cual vivimos, se debe saber cómo los compuestos químicos naturales y los creados por el hombre interactúan en la tierra, el mar y el cielo. Nuestras decisiones cotidianas como consumidores reflejan las de expertos y dirigentes gubernamentales: al tomar cada decisión, deben sopesarse los costos y los beneficios de nuestras acciones. Por desgracia, las repercusiones ambientales de nuestras decisiones con frecuencia son muy sutiles y no suelen ser evidentes de inmediato.

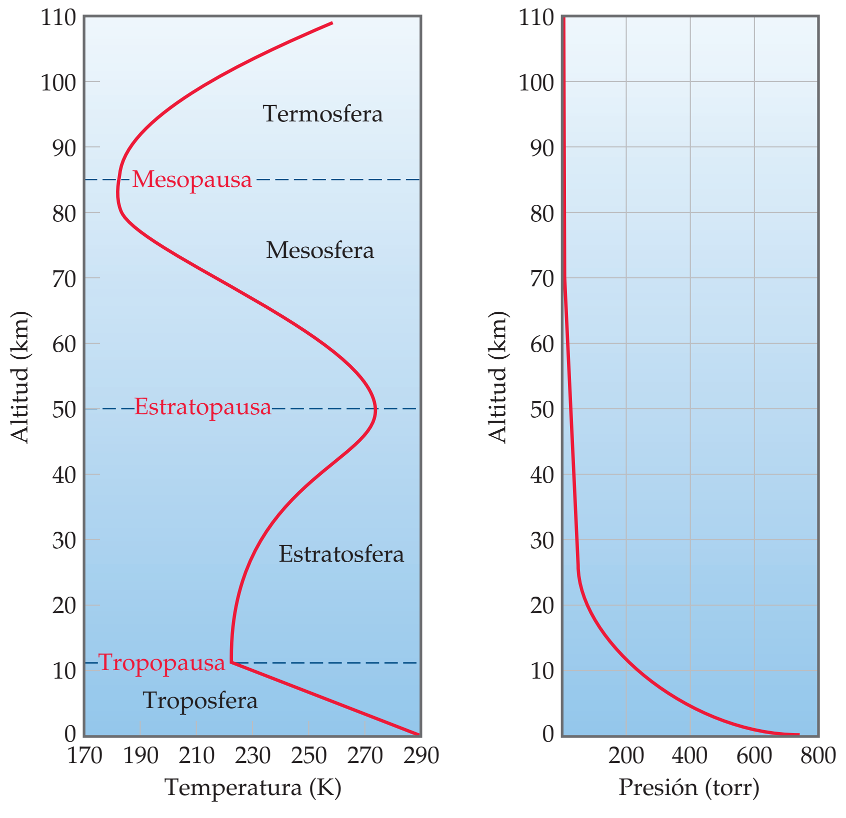
18.1 LA ATMÓSFERA TERRESTRE

Debido a que la mayoría de nosotros nunca hemos estado tan lejos de la superficie de la Tierra, con frecuencia damos por hecho las diversas formas en las que la atmósfera determina el ambiente de nuestra existencia. En esta sección se estudian algunas características importantes de la atmósfera de nuestro planeta.

La temperatura de la atmósfera varía con la altitud (◀ **FIGURA 18.1**), y la atmósfera está dividida en cuatro regiones de acuerdo con su perfil de temperatura. Justo arriba de la superficie, en la **troposfera**, la temperatura disminuye por lo general al aumentar la altitud, hasta alcanzar un mínimo de aproximadamente 215 K a los 10 km. Casi todos vivimos nuestras vidas completamente en la troposfera. Los vientos intensos y las suaves brisas, la lluvia y los cielos soleados, todo lo que conocemos como "clima", ocurre en esta región. Por lo general, los aviones comerciales vuelan aproximadamente a 10 km (33,000 ft) sobre la Tierra, una altitud que define el límite superior de la troposfera, al cual llamamos *tropopausa*.

IMAGINE

¿A qué altitud la temperatura atmosférica es más baja?



▲ **FIGURA 18.1 La temperatura y la presión en la atmósfera varían como funciones de la altitud sobre el nivel del mar.**

Arriba de la tropopausa, la temperatura del aire se incrementa con la altitud y alcanza un máximo de cerca de 275 K a unos 50 km. La región que va de 10 a 50 km es la **estratosfera**, y más allá se encuentran la *mesosfera* y la *termosfera*. Observe en la figura 18.1 que los extremos de las temperaturas que definen los límites entre las regiones adyacentes se denotan mediante el sufijo *-pausa*. Los límites son importantes debido a que los gases se mezclan de forma relativamente lenta a través de ellos. Por ejemplo, los gases contaminantes que se generan en la troposfera pasan a través de la tropopausa y encuentran su camino hacia la estratosfera de manera muy lenta.

La presión atmosférica disminuye al aumentar la altitud (figura 18.1), disminuyendo mucho más rápido a altitudes menores que a altitudes mayores debido a la compresibilidad de la atmósfera. Así, la presión se reduce de un valor promedio de 760 torr (101 kPa) al nivel del mar a 2.3×10^{-3} torr (3.1×10^{-4} kPa) a 100 km, y a solo 1.0×10^{-6} torr (1.3×10^{-7} kPa) a 200 km.

La troposfera y la estratosfera, en conjunto, forman 99.9% de la masa de la atmósfera, de la cual 75% corresponde a la troposfera. En consecuencia, la mayor parte de la química que se expone a continuación se enfoca en estas dos regiones.

Composición de la atmósfera

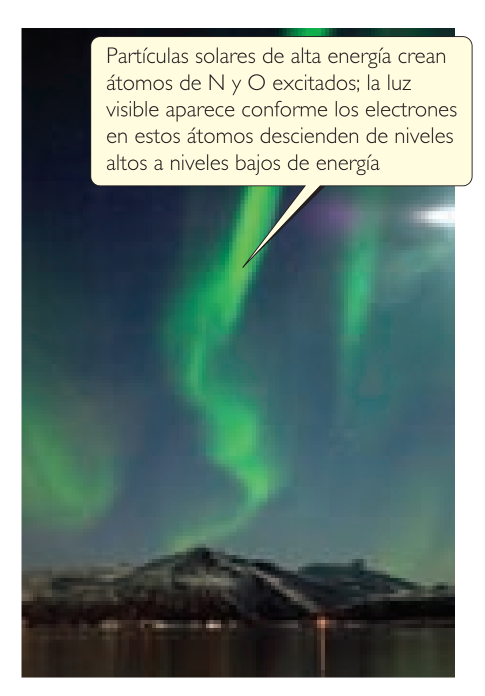
La atmósfera terrestre es bombardeada constantemente por la radiación y las partículas de alto contenido de energía provenientes del Sol. Este aluvión de energía tiene efectos químicos profundos, en especial en las zonas más externas de la atmósfera, por arriba de 80 km (▶ **FIGURA 18.2**). Además, debido al campo gravitacional de la Tierra, las moléculas y los átomos más pesados tienden a descender en la atmósfera, dejando a las moléculas y a los átomos más ligeros en la parte superior. (Por esa razón, como ya se observó, 75% de la masa de la atmósfera se encuentra en la troposfera). Debido a todos estos factores, la composición de la atmósfera no es uniforme.

La ▶ **TABLA 18.1** muestra la composición del aire seco cerca del nivel del mar. Aunque están presentes trazas de muchas sustancias, el N_2 y el O_2 forman 99% del aire al nivel del mar. Los gases nobles y el CO_2 integran la mayor parte restante.

TABLA 18.1 • Principales componentes del aire seco cerca del nivel del mar

Componente*	Contenido (fracción molar)	Masa molar (g/mol)
Nitrógeno	0.78084	28.013
Oxígeno	0.20948	31.998
Argón	0.00934	39.948
Dióxido de carbono	0.000382	44.0099
Neón	0.00001818	20.183
Helio	0.00000524	4.003
Metano	0.000002	16.043
Criptón	0.00000114	83.80
Hidrógeno	0.0000005	2.0159
Óxido nitroso	0.0000005	44.0128
Xenón	0.000000087	131.30

*Ozono, dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, amoniaco y monóxido de carbono están presentes como gases a nivel de trazas en cantidades variables.



▲ **FIGURA 18.2 La aurora boreal (luces del norte).**

Cuando se aplica a sustancias en disoluciones acuosas, la unidad de concentración *partes por millón* se refiere a los gramos de sustancia por un millón de gramos de disolución. (Sección 13.4) Sin embargo, al tratar con gases, 1 ppm se refiere a una parte, en *volumen*, en 1 millón de unidades de volumen total de la mezcla. Como el volumen es proporcional al número de moles de gas por medio de la ecuación del gas ideal ($PV = nRT$), la fracción en volumen y la fracción molar son iguales. Así, 1 ppm de un componente traza de la atmósfera representa 1 mol de dicho componente en 1 millón de moles de aire; es decir, la concentración en partes por millón es igual a la fracción molar multiplicada por 10^6. Por ejemplo, la tabla 18.1 muestra la fracción molar de CO_2 en la atmósfera como 0.000382, lo cual significa que su concentración en partes por millón es $0.000382 \times 10^6 = 382$ ppm.

En la ▼ **TABLA 18.2** se indican otros constituyentes menores de la troposfera, además del CO_2.

Antes de considerar los procesos químicos que ocurren en la atmósfera, revisemos algunas propiedades de los dos componentes principales, N_2 y O_2. Recuerde que la molécula de N_2 posee un enlace triple entre los átomos de nitrógeno. (Sección 8.3) Este enlace muy fuerte (energía de enlace 941 kJ/mol) es responsable de la reactividad tan baja del N_2. La energía de enlace del O_2 solo es de 495 kJ/mol, haciendo que el O_2 sea mucho más reactivo que el N_2. Por ejemplo, el oxígeno reacciona con muchas sustancias para formar óxidos. Los óxidos de no metales, como el SO_2, en general forman disoluciones ácidas al disolverse en agua. Los óxidos de metales activos, como el CaO, integran disoluciones básicas al disolverse en agua. (Sección 7.7)

TABLA 18.2 • Fuentes y concentraciones típicas de algunos constituyentes atmosféricos menores

Constituyente	Fuentes	Concentración típica
Dióxido de carbono, CO_2	Descomposición de materia orgánica, liberada de los océanos, combustión de materiales fósiles	382 ppm a través de la troposfera
Monóxido de carbono, CO	Descomposición de materia orgánica, procesos industriales, combustión de materiales fósiles	0.05 ppm en aire no contaminado; 1 a 50 ppm en áreas urbanas
Metano, CH_4	Descomposición de materia orgánica, filtraciones de gas natural, emisiones del ganado	1.77 ppm a través de la troposfera
Óxido nítrico, NO	Descargas eléctricas atmosféricas, motores de combustión interna, combustión de materia orgánica	0.01 ppm en aire no contaminado; 0.2 ppm en esmog
Ozono, O_3	Descargas eléctricas atmosféricas, difusión de la estratosfera, esmog fotoquímico	0 a 0.01 ppm en aire no contaminado; 0.5 ppm en esmog fotoquímico
Dióxido de azufre, SO_2	Gases volcánicos, incendios forestales, acción bacterial, combustión de materiales fósiles, procesos industriales	0 a 0.01 ppm en aire no contaminado; 0.1 a 2 ppm en áreas urbanas contaminadas

EJERCICIO RESUELTO 18.1 **Cálculo de la concentración de agua en el aire**

¿Cuál es la concentración, en partes por millón, del vapor de agua en una muestra de aire si la presión parcial del agua es de 0.80 torr y la presión total del aire es de 735 torr?

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene la presión parcial del vapor de agua y la presión total de una muestra de aire y se pide determinar la concentración del vapor de agua.

Estrategia Recuerde que la presión parcial de un componente en una mezcla de gases está dada por el producto de su fracción molar y la presión total de la mezcla (Sección 10.6):

$$P_{H_2O} = X_{H_2O}P_t$$

Solución Al despejar la fracción molar del vapor de agua en la mezcla, X_{H_2O}, resulta:

$$X_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_t} = \frac{0.80 \text{ torr}}{735 \text{ torr}} = 0.0011$$

La concentración en ppm es la fracción molar multiplicada por 10^6:

$$0.0011 \times 10^6 = 1100 \text{ ppm}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La concentración de CO en una muestra de aire es 4.3 ppm. ¿Cuál es la presión parcial del CO si la presión total del aire es de 695 torr?

Respuesta: 3.0×10^{-3} torr

Reacciones fotoquímicas en la atmósfera

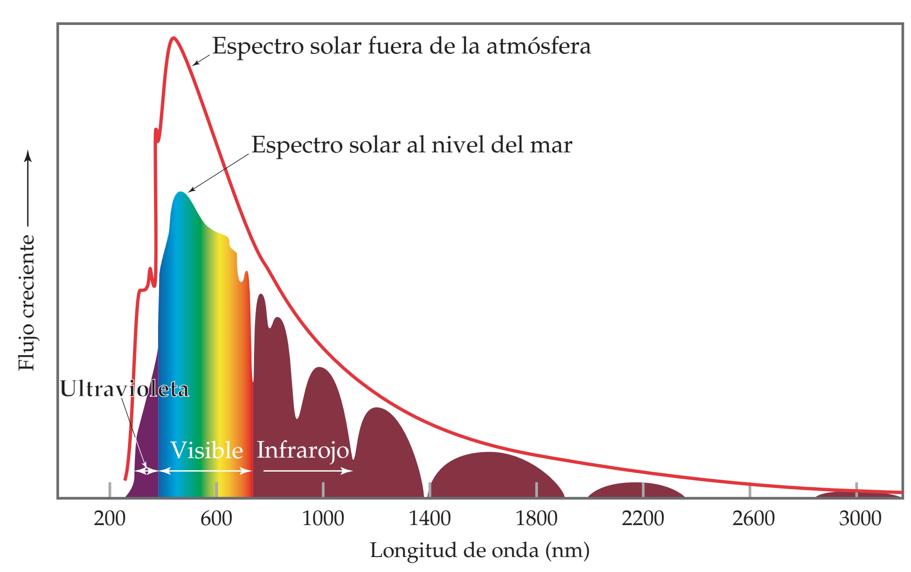
Aunque la porción más externa de la atmósfera, más allá de la estratosfera, contiene solo una pequeña fracción de la masa atmosférica, forma la protección externa en contra del bombardeo de la radiación y de las partículas de alta energía que continuamente llegan a la Tierra. Cuando la radiación incidente logra pasar la atmósfera superior, provoca dos tipos de cambios químicos: la *fotodisociación* y la *fotoionización*. Estos procesos nos protegen de la radiación de alta energía mediante la absorción de la mayor parte de la radiación antes de que alcance la troposfera. Si no fuera por estos procesos fotoquímicos, no existiría la vida vegetal y animal en la Tierra tal como se conoce.

El Sol emite energía radiante en una amplia gama de longitudes de onda (▼ **FIGURA 18.3**). Para comprender la conexión entre la longitud de onda de la radiación y su efecto sobre



IMAGINE

¿Por qué el espectro solar al nivel del mar no coincide exactamente con el espectro solar fuera de la atmósfera?



► **FIGURA 18.3 Espectro solar sobre la atmósfera terrestre comparado con el obtenido al nivel del mar.** La curva más estructurada al nivel del mar se debe a que los gases en la atmósfera absorben longitudes de onda de luz específicas. "Flujo", la unidad sobre el eje vertical, es energía luminosa por unidad de área por unidad de tiempo.

los átomos y las moléculas, recuerde que la radiación electromagnética puede visualizarse como un flujo de fotones. (Sección 6.2) La energía de cada fotón está dada por $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación. Para que ocurra un cambio químico cuando la radiación incide en átomos o moléculas se deben cumplir dos condiciones. Primero, los fotones incidentes deben tener suficiente energía para romper un enlace químico o para eliminar un electrón del átomo o de la molécula. Segundo, los átomos o las moléculas bombardeados deben absorber estos fotones. Cuando tales requisitos se cumplen, la energía de los fotones queda disponible para realizar el trabajo asociado con algún cambio químico.

La ruptura de un enlace químico que resulta de la absorción de un fotón por parte de una molécula se llama **fotodisociación**. Cuando el enlace entre dos átomos se separa mediante disociación no se forman iones. En vez de ello, la mitad de los electrones del enlace permanecen en uno de los átomos y la otra mitad en el otro átomo. El resultado es la formación de dos partículas eléctricamente neutras.

Uno de los procesos más importantes que ocurren en la atmósfera superior, aproximadamente por arriba de los 120 km de elevación, es la fotodisociación de las moléculas de oxígeno:

$$:\ddot{O}=\ddot{O}: + h\nu \longrightarrow :\ddot{O}\cdot + \cdot\ddot{O}: \qquad [18.1]$$

La energía mínima necesaria para provocar este cambio se determina mediante la energía de enlace (o *energía de disociación*) del O_2, 495 kJ/mol.

EJERCICIO RESUELTO 18.2 Cálculo de la longitud de onda necesaria para romper un enlace

¿Cuál es la máxima longitud de onda luminosa, en nanómetros, que tiene la energía suficiente por fotón para disociar la molécula de O_2?

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar la longitud de onda de un fotón con la energía suficiente para romper un enlace doble O═O en el O_2.

Estrategia Primero se necesita calcular la energía necesaria para romper el enlace doble O═O de una molécula y luego encontrar la longitud de onda de un fotón con dicha energía.

Solución La energía de disociación del O_2 es de 495 kJ/mol. Utilizando este valor y el número de Avogadro es posible calcular la cantidad de energía necesaria para romper el enlace en una sola molécula de O_2:

$$\left(495 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}}\right) = 8.22 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$$

Después se emplea la relación de Planck, $E = h\nu$, (ecuación 6.2) para calcular la frecuencia ν de un fotón que tiene esta cantidad de energía.

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8.22 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J-s}} = 1.24 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Por último, se utiliza la relación entre la frecuencia y la longitud de onda (Sección 6.1) para calcular la longitud de onda de la luz:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \left(\frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{1.24 \times 10^{15}/\text{s}}\right)\left(\frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}}\right) = 242 \text{ nm}$$

Así, la luz con una longitud de onda de 242 nm, que se encuentra en la región ultravioleta del espectro electromagnético, tiene la energía suficiente por fotón para fotodisociar una molécula de O_2. Debido a que la energía del fotón aumenta al *disminuir* la longitud de onda, cualquier fotón de longitud de onda *más corta* que 242 nm tendrá la energía suficiente para disociar al O_2.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La energía de enlace del N_2 es 941 kJ/mol. ¿Cuál es la longitud de onda más grande que puede tener un fotón con la energía suficiente para disociar al N_2?

Respuesta: 127 nm

Por fortuna para nosotros, el O_2 absorbe mucha de la radiación de alta energía de longitud de onda corta del espectro solar antes de que la radiación alcance las regiones bajas de la atmósfera. Al hacerlo, se forma oxígeno atómico, O. A altitudes mayores, la disociación del O_2 es muy extensa. Por ejemplo, a 400 km, solo 1% del oxígeno se encuentra en la forma de O_2; el otro 99% es oxígeno atómico. A 130 km, el O_2 y el oxígeno atómico son casi igual de

abundantes. Debajo de los 130 km, el O_2 es más abundante que el oxígeno atómico porque la mayor parte de la energía solar se absorbe en la atmósfera superior.

La energía de disociación del N_2 es muy elevada, 941 kJ/mol. De forma análoga al ejercicio de práctica 18.2, solo los fotones de longitud de onda más corta que 127 nm tienen la energía suficiente para disociar al N_2. Además, el N_2 no absorbe los fotones con facilidad, incluso cuando tienen la energía suficiente. Como resultado, se forma muy poco nitrógeno atómico en la atmósfera superior mediante la fotodisociación de N_2.

Además de la fotodisociación, otros procesos fotoquímicos ocurren en la atmósfera superior, no obstante que su descubrimiento ha tenido muchas altas y bajas. En 1901 Guillermo Marconi recibió una señal de radio en Saint John's, Terranova, que fue transmitida desde Land's End, Inglaterra, a unos 2900 km de distancia. Las personas en ese entonces pensaban que las ondas de radio viajaban en línea recta; entonces supusieron que la curvatura de la superficie de la Tierra haría que la radiocomunicación a grandes distancias no fuera posible. El exitoso experimento de Marconi sugirió que la atmósfera terrestre afecta de manera sustancial la propagación de las ondas de radio. Su descubrimiento dio lugar a un estudio intensivo de la atmósfera superior. Aproximadamente en 1924, mediante estudios experimentales, se demostró la existencia de electrones en la atmósfera superior.

Los electrones en la atmósfera superior se deben en su mayoría a la **fotoionización**, que ocurre cuando una molécula en la atmósfera superior absorbe radiación solar; entonces la energía absorbida ocasiona que la molécula emita un electrón. Luego, la molécula se convierte en un ion de carga positiva. Por lo tanto, para que ocurra la fotoionización, una molécula debe absorber un fotón, y este debe tener suficiente energía para eliminar un electrón. (Sección 7.4)

En la ▼ **TABLA 18.3** se indican cuatro importantes procesos de ionización que ocurren en la atmósfera por arriba de los 90 km. Los fotones de cualquier longitud de onda más corta que las longitudes máximas dadas en la tabla tienen suficiente energía para provocar la fotoionización. Sin embargo, al observar la figura 18.3, se encuentra que prácticamente todos estos fotones de alta energía son filtrados de la radiación que llega a la Tierra porque se absorben en la atmósfera superior.



PIÉNSELO UN POCO

Explique la diferencia entre fotoionización y fotodisociación.

Ozono en la estratosfera

Aunque el N_2, el O_2 y el oxígeno atómico absorben fotones que tienen longitudes de onda más cortas que los 240 nm, el ozono, O_3, es el absorbente principal de los fotones que tienen longitudes de onda que van de los 240 a los 310 nm, en la región ultravioleta del espectro electromagnético. El ozono en la atmósfera superior nos protege de estos peligrosos fotones de alta energía, los cuales, de otra manera, penetrarían hacia la superficie de la Tierra. Veamos cómo se forma el ozono en la atmósfera superior y cómo absorbe fotones.

Por debajo de los 90 km de altitud, la mayor parte de la radiación solar con longitud de onda corta que es capaz de provocar la fotoionización ya ha sido absorbida. Sin embargo, a esta altura, la radiación capaz de disociar una molécula de O_2 es lo suficientemente intensa como para que la fotodisociación del O_2 (ecuación 18.1) siga siendo importante hasta una altitud de 30 km. Sin embargo, en la región entre 30 y 90 km, la concentración de O_2 es mucho mayor que la del oxígeno atómico. De esto se concluye que los átomos de oxígeno

TABLA 18.3 • Reacciones de fotoionización para cuatro componentes de la atmósfera

Proceso	Energía de ionización (kJ/mol)	$\lambda_{máx}$ (nm)
$N_2 + h\nu \longrightarrow N_2^+ + e^-$	1495	80.1
$O_2 + h\nu \longrightarrow O_2^+ + e^-$	1205	99.3
$O + h\nu \longrightarrow O^+ + e^-$	1313	91.2
$NO + h\nu \longrightarrow NO^+ + e^-$	890	134.5

formados por fotodisociación de O_2 en esta región chocan con frecuencia con las moléculas de O_2 y forman ozono:

$$:\ddot{\underset{..}{O}} + O_2 \longrightarrow O_3^* \quad [18.2]$$

El asterisco en el O_3 indica que la molécula de ozono contiene un exceso de energía. Esta reacción libera 105 kJ/mol. La molécula de O_3* debe transferir esta energía en un tiempo muy corto o, de lo contrario, la molécula se separará de nuevo en O_2 y O atómico, una descomposición que es la inversa a la reacción por la cual se forma O_3*.

Una molécula de O_3* rica en energía puede liberar su exceso de energía al colisionar con otro átomo o molécula y transfiriéndole algo de su energía en exceso. M representa al átomo o la molécula con los que colisiona el O_3*. (Por lo general, M es N_2 u O_2 porque estas son las moléculas más abundantes en la atmósfera). La formación de O_3* y la transferencia de energía en exceso a M se resume con las ecuaciones

$$O(g) + O_2(g) \rightleftharpoons O_3^*(g) \quad [18.3]$$

$$O_3^*(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \quad [18.4]$$

$$O(g) + O_2(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \quad [18.5]$$

La velocidad con la cual proceden las reacciones de las ecuaciones 18.3 y 18.4 depende de dos factores que varían en direcciones opuestas al aumento de altitud. Primero, la ecuación 18.3 depende de la presencia de átomos de O. A bajas altitudes, la mayor parte de la radiación con la suficiente energía para disociar el O_2 en átomos de O se ha absorbido; así, los átomos de O son más favorecidos a grandes altitudes. Segundo, las ecuaciones 18.3 y 18.4 dependen de las colisiones moleculares. (Sección 14.5) La concentración de las moléculas es mayor a bajas altitudes y, de igual forma, las velocidades de ambas reacciones son mayores a bajas altitudes. Debido a que estas dos reacciones varían con la altitud en sentidos opuestos, la mayor rapidez de formación del O_3 ocurre en una banda a una altitud aproximada de 50 km, cerca de la estratopausa (figura 18.1). De forma global, cerca de 90% del ozono de la Tierra se encuentra en la estratosfera.



PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué las moléculas de O_2 y N_2 no filtran la luz ultravioleta con longitudes de onda entre 240 y 310 nm?

La fotodisociación del ozono invierte la reacción que lo forma. Por lo tanto, se tiene un proceso cíclico para la formación del ozono y su descomposición, que se resume como sigue:

$$O_2(g) + h\nu \longrightarrow O(g) + O(g)$$

$$O(g) + O_2(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \quad \text{(calor liberado)}$$

$$O_3(g) + h\nu \longrightarrow O_2(g) + O(g)$$

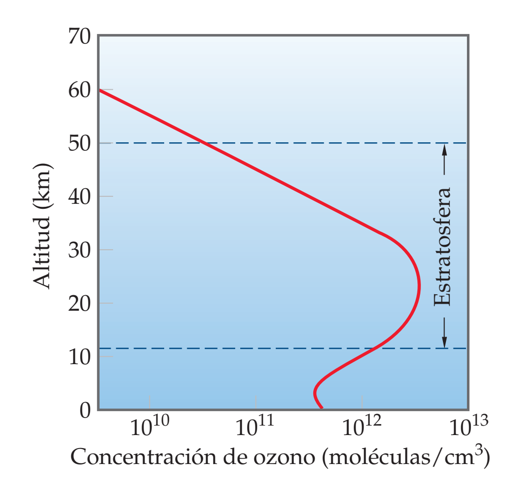
$$O(g) + O(g) + M(g) \longrightarrow O_2(g) + M^*(g) \quad \text{(calor liberado)}$$

El primer proceso y el tercero son fotoquímicos; utilizan un fotón solar para iniciar la reacción química. El segundo proceso y el cuarto son reacciones químicas exotérmicas. El resultado neto de las cuatro reacciones es un ciclo en el cual la energía radiante solar se convierte en energía térmica. El ciclo del ozono en la estratosfera es responsable del incremento en la temperatura, que alcanza su máximo en la estratopausa (figura 18.1).

Las reacciones del ciclo de ozono explican algunos hechos, pero no todos, sobre la capa de ozono. Ocurren muchas reacciones químicas que implican otras sustancias además del oxígeno. Deben considerarse también los efectos de la turbulencia y de los vientos que se mezclan en la estratosfera. La imagen resultante es muy compleja. El resultado conjunto de las reacciones de formación y eliminación de ozono, acompañadas de la turbulencia atmosférica y de otros factores, produce un perfil del ozono en la atmósfera superior, como el que se muestra en la ► **FIGURA 18.4**, con una concentración de ozono máxima que ocurre a una altitud aproximada de 25 km. Esta banda de concentracióndе ozono relativamente alta se conoce como "capa de ozono" o "escudo de ozono".

IMAGINE

Estime la concentración de ozono en moles por litro para el valor pico en esta gráfica.



▲ **FIGURA 18.4 Variación de la concentración de ozono en la atmósfera como una función de la altitud.**

Los fotones con longitudes de onda menores que 300 nm son lo suficientemente energéticos para romper muchos tipos de enlaces químicos simples. Así, el "escudo de ozono" es esencial para nuestra supervivencia. Sin embargo, las moléculas de ozono que forman este escudo esencial contra la radiación de alta energía solo representan una minúscula fracción de los átomos de oxígeno presentes en la estratosfera, debido a que dichas moléculas se destruyen tan pronto como se forman.



▲ FIGURA 18.5 Erupción del Monte Pinatubo, junio de 1991.

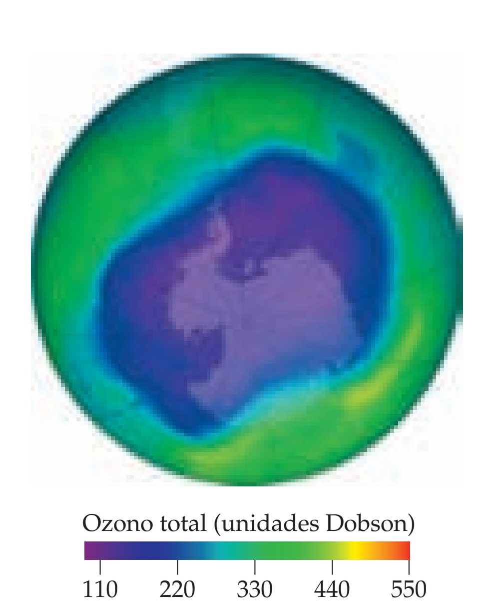
18.2 ACTIVIDADES HUMANAS Y LA ATMÓSFERA TERRESTRE

Los eventos naturales y los *antropogénicos* (causados por los seres humanos) modifican la atmósfera terrestre. Un evento natural impresionante fue la erupción del Monte Pinatubo, en junio de 1991 (◀ **FIGURA 18.5**). El volcán expulsó aproximadamente 10 km^3 de material hacia la estratosfera, lo que causó un descenso de 10% en la cantidad de luz solar que alcanza la superficie de la Tierra en los siguientes dos años. La disminución de luz solar condujo a un descenso temporal de 0.5 °C en la temperatura de la superficie terrestre. Las partículas volcánicas lanzadas a la estratosfera permanecieron ahí casi por tres años, *elevando* la temperatura de la estratosfera en varios grados debido a la absorción de luz. Mediciones de la concentración de ozono estratosférico mostraron que aumentó significativamente la descomposición del ozono en ese periodo de tres años.

La erupción en 2010 del volcán Eyjafjallajökull, en Islandia, a pesar de que no fue tan intensa como la del Pinatubo, afectó de forma similar a la atmósfera en amplias regiones del hemisferio norte.

La capa de ozono y su reducción

La capa de ozono protege la superficie terrestre de la dañina radiación ultravioleta (UV). Por lo tanto, si la concentración del ozono en la estratosfera disminuye sustancialmente, llegará más radiación UV a la superficie de la Tierra, causando reacciones fotoquímicas no deseadas, incluyendo las correlacionadas con el cáncer de piel. El monitoreo satelital del ozono, iniciado en 1978, ha revelado una reducción de la capa de ozono en la estratosfera, particularmente severa sobre la Antártida, un fenómeno conocido como *agujero de ozono* (◀ **FIGURA 18.6**). El primer documento científico al respecto se publicó en 1985, y la NASA (National Aeronautics and Space Administration) tiene un sitio en Internet, "Observación del agujero de ozono", que desde 1999 se actualiza diariamente.



▲ FIGURA 18.6 Ozono presente en el hemisferio sur, el 24 de septiembre de 2006. Estos datos se obtuvieron con un satélite en órbita. Este día ocurrió la concentración de ozono estratosférico más baja registrada. Una "unidad Dobson" corresponde a 2.69×10^{16} moléculas de ozono en una columna de atmósfera de 1 cm^2.

En 1995, se otorgó el Premio Nobel de Química a F. Sherwood Rowland, Mario Molina y Paul Crutzen por sus estudios sobre el adelgazamiento de la capa de ozono. En 1970, Crutzen demostró que los óxidos de nitrógeno presentes en la naturaleza destruyen el ozono de manera catalítica. En 1974, Rowland y Molina reconocieron que el cloro de los **clorofluorocarbonos** (CFC) podría adelgazar la capa de ozono. Estas sustancias, principalmente el $CFCl_3$ y el CF_2Cl_2, no son naturales y se han utilizado ampliamente como propelentes en las latas de atomizadores, como gases refrigerantes y del aire acondicionado, y también como agentes que forman espuma para los plásticos. Son prácticamente no reactivos en la atmósfera inferior. Asimismo, son relativamente insolubles en agua y, como consecuencia, la lluvia no los elimina de la atmósfera ni de los océanos mediante disolución. Por desgracia, la falta de reactividad que los hace comercialmente útiles les permite sobrevivir en la atmósfera y difundirse poco a poco en la estratosfera. Se estima que varios millones de toneladas de clorofluorocarbonos están en la actualidad presentes en la atmósfera.

Como los CFC se difunden en la estratosfera, se exponen a la radiación de alta energía, que puede provocar fotodisociación. Como los enlaces C—Cl son mucho más débiles que los enlaces C—F, los átomos libres de cloro se forman con más facilidad en presencia de luz con longitudes de onda que van de 190 a 225 nm, como se muestra en esta típica reacción:

$$CF_2Cl_2(g) + h\nu \longrightarrow CF_2Cl(g) + Cl(g) \qquad [18.6]$$

Los cálculos sugieren que la formación del átomo de cloro ocurre con mayor rapidez a una altitud aproximada de 30 km, la altitud a la cual el ozono se encuentra en su concentración más elevada.

El cloro atómico reacciona con facilidad con el ozono para formar monóxido de cloro y oxígeno molecular:

$$Cl(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g) \qquad [18.7]$$

Esta reacción sigue una ley de velocidad de segundo orden con una constante de velocidad muy grande:

$$\text{Velocidad} = k[Cl][O_3] \qquad k = 7.2 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1} \text{ a } 298\text{ K} \qquad [18.8]$$

En ciertas condiciones, el ClO generado en la ecuación 18.7 puede reaccionar para regenerar átomos de Cl libres. Una manera en la que esto sucede es mediante la fotodisociación del ClO:

$$ClO(g) + h\nu \longrightarrow Cl(g) + O(g) \qquad [18.9]$$

Los átomos de Cl generados en las ecuaciones 18.6 y 18.9 pueden reaccionar con más O_3, de acuerdo con la ecuación 18.7. El resultado es una secuencia de reacciones que realizan la descomposición de átomos de O_3 a O_2 catalizada mediante átomos de Cl:

$$2\,Cl(g) + 2\,O_3(g) \longrightarrow 2\,ClO(g) + 2\,O_2(g)$$

$$2\,ClO(g) + h\nu \longrightarrow 2\,Cl(g) + 2\,O(g)$$

$$O(g) + O(g) \longrightarrow O_2(g)$$

$$2\,Cl(g) + 2\,O_3(g) + 2\,ClO(g) + 2\,O(g) \longrightarrow 2\,Cl(g) + 2\,ClO(g) + 3\,O_2(g) + 2\,O(g)$$

La ecuación se simplifica eliminando las especies iguales de cada lado y se obtiene

$$2\,O_3(g) \xrightarrow{Cl} 3\,O_2(g) \qquad [18.10]$$

Debido a que la rapidez de la ecuación 18.7 aumenta de manera lineal con [Cl], la rapidez a la que el ozono se destruye se incrementa al aumentar la cantidad de átomos de Cl. Así, cuanto más grande sea la cantidad de CFC que se difunden en la estratosfera, más rápida será la destrucción de la capa de ozono. Aun cuando la rapidez de difusión de las moléculas de la troposfera a la estratosfera es lenta, se ha observado un adelgazamiento de la capa de ozono sobre el polo sur, sobre todo durante los meses de septiembre y octubre (figura 18.6).



PIÉNSELO UN POCO

Puesto que la rapidez de destrucción del ozono depende de [Cl], ¿el Cl puede considerarse un catalizador para la reacción de la ecuación 18.10?

Debido a los problemas ambientales asociados con los CFC se han tomado medidas para limitar su fabricación y uso. La más importante fue la firma en 1987 del Protocolo de Montreal sobre Sustancias que Reducen la Capa de Ozono, en el cual las naciones participantes acordaron reducir la producción de CFC. En 1992 se establecieron límites más estrictos cuando los representantes de aproximadamente 100 naciones acordaron prohibir la fabricación y el uso de CFC a partir de 1996, con algunas excepciones para "usos esenciales". Desde entonces, la producción de CFC ha descendido de forma notable, y el tamaño del agujero de ozono ha disminuido. Sin embargo, debido a que los CFC no son reactivos y se difunden de manera muy lenta en la estratosfera, los científicos estiman que la reducción de la capa de ozono continuará por muchos años más. ¿Qué sustancias han reemplazado a los CFC? En la actualidad, la principal alternativa son los hidrofluorocarbonos, compuestos en los cuales los enlaces C—H reemplazan a los enlaces C—Cl de los CFC. Uno de los compuestos que se usa actualmente es el CH_2FCF_3, conocido como HFC-134a.

No existen CFC de forma natural, pero algunas fuentes naturales suministran cloro y bromo a la atmósfera y, al igual que los halógenos de los CFC, estos átomos de Cl y Br presentes en la naturaleza pueden participar en las reacciones que contribuyen al adelgazamiento de la capa de ozono. Las principales fuentes naturales son el bromuro de metilo y el cloruro de metilo, que son emitidos por los océanos. Se estima que estas moléculas contribuyen con menos de un tercio del total de Cl y Br en la atmósfera; los dos tercios sobrantes son el resultado de las actividades humanas.

Los volcanes son una fuente de HCl, pero por lo general el HCl que liberan reacciona con agua en la troposfera y no llega a la atmósfera superior.

Compuestos de azufre y lluvia ácida

TABLA 18.4 • Concentraciones medias de contaminantes atmosféricos en una atmósfera urbana típica

Contaminante	Concentración (ppm)
Monóxido de carbono	10
Hidrocarburos	3
Dióxido de azufre	0.08
Óxidos de nitrógeno	0.05
Oxidantes totales (ozono y otros)	0.02

Los compuestos que contienen azufre están presentes en cierta cantidad en la naturaleza, en una atmósfera no contaminada. Se originan durante la descomposición bacteriana de la materia orgánica, en los gases volcánicos, y otras fuentes que se listan en la tabla 18.2. La cantidad de compuestos que contienen azufre y que se liberan en la atmósfera a nivel mundial a partir de fuentes naturales es de aproximadamente 24×10^{12} g por año, lo que es menor a la cantidad generada por las actividades humanas (principalmente relacionadas con la quema de combustibles), ya que estas alcanzan aproximadamente 79×10^{12} g por año.

Los compuestos del azufre, en especial el dióxido de azufre, SO_2, están entre los contaminantes más desagradables y nocivos de los gases contaminantes comunes. La ◀ **TABLA 18.4** muestra las concentraciones de varios gases contaminantes en un ambiente urbano *típico* (uno no tan afectado por el esmog). De acuerdo con estos datos, el nivel de dióxido de azufre es de 0.08 ppm o más, durante aproximadamente la mitad del tiempo. Esta concentración es mucho menor que la de los otros contaminantes, principalmente el monóxido de carbono. No obstante, el SO_2 se considera como el riesgo más serio para la salud entre los contaminantes que se registran, sobre todo para las personas con dificultades respiratorias.

La combustión de carbón genera cerca de 65% del SO_2 que se libera anualmente en Estados Unidos, y la combustión del petróleo aporta otro 20%. La mayor parte de esta cantidad corresponde a la quema de carbón de las plantas de energía eléctrica, las cuales generan alrededor de 50% de nuestra electricidad. El grado en que las emisiones de SO_2 son un problema durante la quema de carbón depende de la cantidad de azufre presente en el carbón. Debido a la preocupación relacionada con la contaminación por SO_2, el carbón bajo en azufre tiene mayor demanda y, por lo tanto, es más costoso. La mayor parte del carbón del este del Mississippi es relativamente alto en contenido de azufre, de hasta 6% en masa. Gran parte del carbón de los estados del oeste de Estados Unidos tiene menor contenido de azufre, pero también tiene menor contenido calorífico por unidad de masa, de modo que la diferencia en el contenido de azufre por unidad de calor que se produce no es tan grande como con frecuencia se supone.

China, que obtiene 70% de su energía del carbón, es el principal generador de SO_2 del mundo, y produce alrededor de 22 millones de toneladas anualmente. Como resultado, dicha nación tiene el mayor problema de contaminación por SO_2, aunque ha logrado reducir emisiones con algún éxito. En el año 2010, la Agencia de Protección Ambiental estadounidense implementó nuevas medidas para reducir las emisiones de SO_2, el primer cambio en cerca de 40 años. El antiguo estándar de 140 partes por billón, medida durante 24 horas, será reemplazada por un estándar de 75 partes por un billón medido en 1 hora. (*Nota:* Como se ha mencionado en capítulos anteriores, en el campo de los análisis químicos se utiliza la nomenclatura del sistema numérico estadounidense, por lo que aquí se hace uso de la misma; así, en este caso, 1 billón $= 1 \times 10^9$).

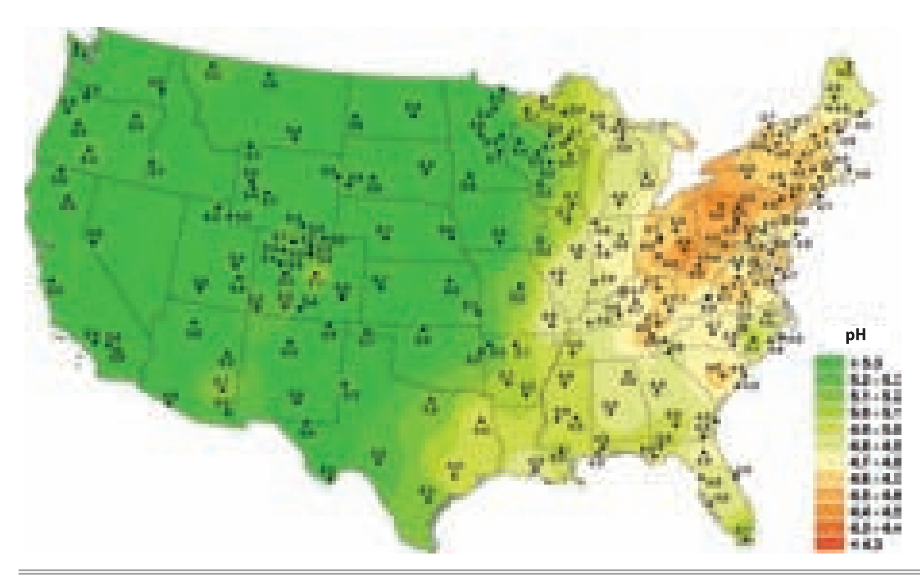
El dióxido de azufre es nocivo tanto para la salud humana como para las construcciones; además, el SO_2 atmosférico se puede oxidar para formar SO_3 mediante rutas distintas (como la reacción con O_2 u O_3). Cuando el SO_3 se disuelve en agua, produce ácido sulfúrico:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

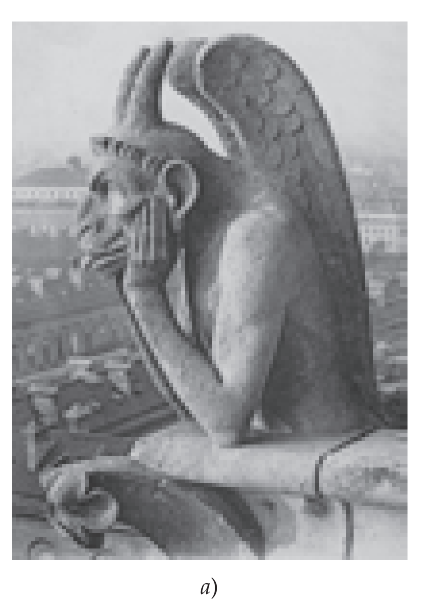
Muchos de los efectos ambientales que se atribuyen al SO_2 en realidad se deben al H_2SO_4.

La presencia de SO_2 en la atmósfera y el ácido sulfúrico que produce dan como resultado el fenómeno llamado **lluvia ácida**. (Los óxidos de nitrógeno, los cuales forman ácido nítrico, también contribuyen mucho a este fenómeno). El agua de lluvia no contaminada, por lo general, tiene un pH de aproximadamente 5.6. La fuente principal de su acidez natural es el CO_2, el cual reacciona con agua para formar ácido carbónico, H_2CO_3. Por lo regular, la lluvia ácida tiene un pH cercano a 4. Esta acidez ha afectado a muchos lagos del norte de Europa, del norte de Estados Unidos y de Canadá, lo que ha reducido las poblaciones de peces y ha perjudicado a otras partes de las redes ecológicas en los lagos y bosques circundantes.

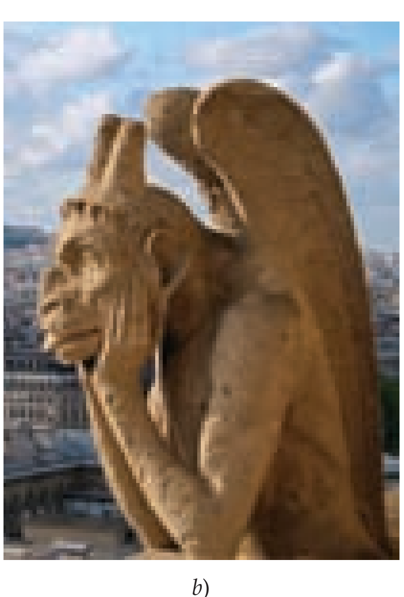
El pH de la mayoría de las aguas naturales que contienen organismos vivos está entre 6.5 y 8.5, pero, como muestra la ▶ **FIGURA 18.7**, los valores de pH del agua dulce están por debajo de 6.5 en muchas partes de Estados Unidos continental. A niveles de pH por debajo de 4.0 se mueren todos los vertebrados, la mayoría de los invertebrados y muchos de los microorganismos. Los lagos más susceptibles al daño son aquellos con bajas concentraciones de iones básicos, como HCO_3^-, los cuales actúan como amortiguadores para minimizar los cambios del pH. Algunos de estos lagos se están recuperando conforme disminuyen las emisiones de azufre de la combustión de los combustibles fósiles, en parte debido a la Ley del



◄ **FIGURA 18.7 Valores de pH de las fuentes de agua dulce en Estados Unidos, 2008.** Los puntos numerados indican las ubicaciones de las estaciones de monitoreo.



a)



b)

◄ **FIGURA 18.8 Daño por lluvia ácida.** La fotografía de la derecha, tomada recientemente, muestra cómo la estatua ha perdido detalles en su tallado.

Aire Limpio, la cual ha dado como resultado una reducción de más de 40% de las emisiones de SO_2 de las plantas de energía desde 1980.

Debido a que los ácidos reaccionan con metales y con carbonatos, la lluvia ácida es corrosiva, tanto para los metales como para los materiales de piedra para la construcción. Por ejemplo, el mármol y la piedra caliza, cuyo componente principal es el $CaCO_3$, son muy vulnerables al ataque de la lluvia ácida (▲ **FIGURA 18.8**). Cada año se pierden miles de millones de dólares debido a la corrosión causada por la contaminación por SO_2.

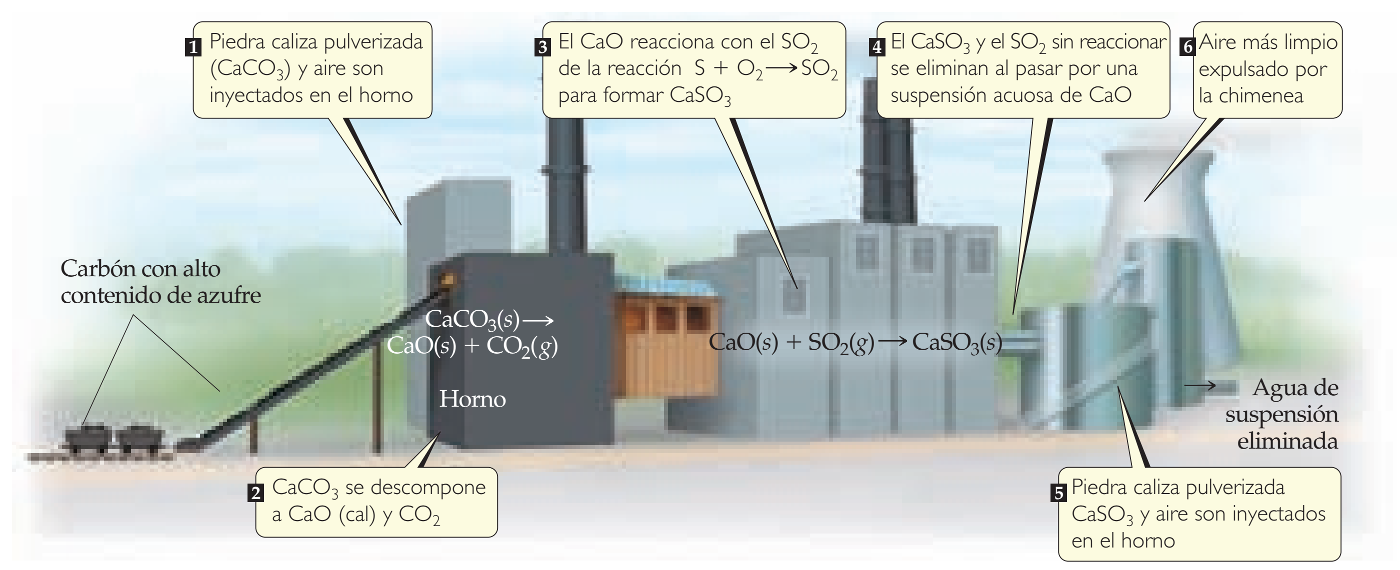
Una manera de reducir la cantidad de SO_2 liberado al ambiente es eliminar el azufre del carbón y del petróleo antes de quemarlos. Para ello, se han desarrollado varios métodos, aunque son complicados y costosos. Por ejemplo, puede inyectarse piedra caliza pulverizada ($CaCO_3$) al horno de una planta de energía, donde se descompone en cal (CaO) y en dióxido de carbono:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Luego, el CaO reacciona con SO_2 para formar sulfito de calcio:

$$CaO(s) + SO_2(g) \longrightarrow CaSO_3(s)$$

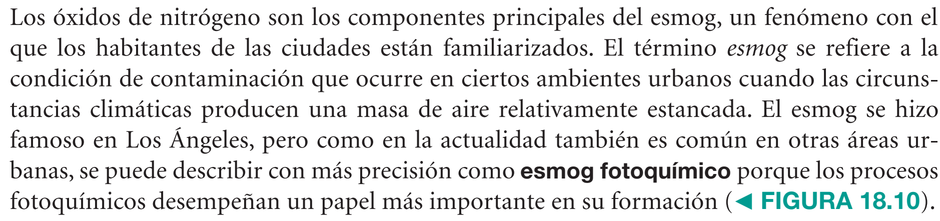
Las partículas sólidas de $CaSO_3$, así como la mayor parte del SO_2 que no ha reaccionado, se pueden eliminar del gas del horno haciéndolas pasar a través de una suspensión acuosa de CaO (► **FIGURA 18.9**). Sin embargo, no se elizmina todo el SO_2 y, dadas las enormes cantidades de carbón y de petróleo que se queman a nivel mundial, es probable que la contaminación por SO_2 continúe siendo un problema durante algún tiempo.



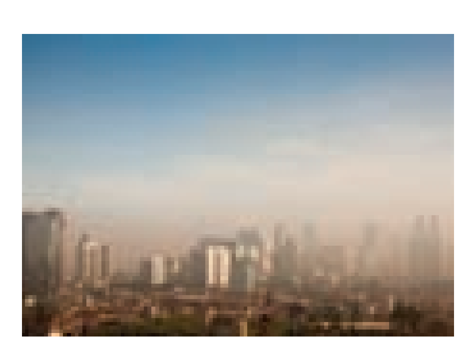
▲ **FIGURA 18.9 Un método para eliminar el SO_2 del combustible quemado.**

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué comportamiento químico asociado con los óxidos de azufre origina la lluvia ácida?



Óxidos de nitrógeno y esmog fotoquímico



▲ **FIGURA 18.10 El esmog fotoquímico se produce principalmente por la acción de la luz solar sobre los gases de escape de los automóviles.**

Los óxidos de nitrógeno son los componentes principales del esmog, un fenómeno con el que los habitantes de las ciudades están familiarizados. El término *esmog* se refiere a la condición de contaminación que ocurre en ciertos ambientes urbanos cuando las circunstancias climáticas producen una masa de aire relativamente estancada. El esmog se hizo famoso en Los Ángeles, pero como en la actualidad también es común en otras áreas urbanas, se puede describir con más precisión como **esmog fotoquímico** porque los procesos fotoquímicos desempeñan un papel más importante en su formación (◀ **FIGURA 18.10**).

La mayoría de las emisiones de óxido de nitrógeno (aproximadamente 50%) proviene de los automóviles, autobuses y otras formas de transporte. El óxido nítrico, NO, se forma en cantidades pequeñas dentro de los cilindros de los motores de combustión interna en la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad \Delta H = 180.8\text{ kJ} \qquad [18.11]$$

Como se observa en el recuadro "La química en acción" de la sección 15.7, la constante de equilibrio para esta reacción se incrementa de aproximadamente 10^{-15} a 300 K hasta alrededor de 0.05 a 2400 K (más o menos la temperatura en el cilindro de un motor durante la combustión). Así, la reacción es más favorable a altas temperaturas. En efecto, se forma algo de NO en cualquier combustión a alta temperatura. Como resultado, las plantas de energía eléctrica también contribuyen de manera importante a la contaminación por óxido de nitrógeno.

Antes de la instalación de los dispositivos de control de contaminantes en los automóviles, los niveles normales de emisión de NO_x eran de 2.5 gramos por kilómetro. (La x es 1 o 2, debido a que se forma tanto NO como NO_2, aunque predomina el NO). A partir de 2004, los estándares de emisión de NO_x de los automóviles pidieron una reducción en etapas a 0.0043 g/km para 2009, lo que se logró.

En el aire, el óxido nítrico se oxida con facilidad para formar dióxido de nitrógeno:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad \Delta H = -113.1\text{ kJ} \qquad [18.12]$$

La constante de equilibrio para esta reacción disminuye de alrededor de 10^{12} a 300 K, hasta aproximadamente 10^{-5} a 2400 K.

La fotodisociación de NO_2 inicia las reacciones asociadas con el esmog fotoquímico. La disociación de NO_2 requiere 304 kJ/mol, lo que corresponde a una longitud de onda del fotón igual a 393 nm. Por consiguiente, en presencia de luz solar, el NO_2 se disocia a NO y O:

$$NO_2(g) + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g) \qquad [18.13]$$

El oxígeno atómico formado experimenta varias reacciones, una de las cuales da ozono, como ya se describió:

$$O(g) + O_2 + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \qquad [18.14]$$

Aunque el ozono es un filtro de UV esencial en la atmósfera superior, es un contaminante indeseable en la troposfera. Es demasiado reactivo y tóxico, y respirar aire que contiene cantidades apreciables de ozono es muy peligroso para los individuos que sufren de asma, para los atletas y las personas de edad avanzada. Por consiguiente, existen dos problemas asociados con el ozono: cantidades excesivas en muchos ambientes urbanos, donde es peligroso, y la disminución en la estratosfera, donde su presencia es vital.

Además de los óxidos de nitrógeno y del monóxido de carbono, un motor de automóvil también emite *hidrocarburos* que no se quemaron y son contaminantes. Estos compuestos orgánicos son los componentes principales de la gasolina y de muchos compuestos empleados como combustibles (por ejemplo, propano, C_3H_8, y butano, C_4H_{10}), pero son los constituyentes más importantes del esmog. Un motor típico sin un control de emisiones eficaz emite aproximadamente de 6.2 a 9.3 gramos de hidrocarburos por kilómetro. Los estándares actuales requieren que las emisiones de hidrocarburos sean menores a 0.0466 gramos por kilómetro. Los organismos vivos también emiten hidrocarburos de forma natural (véase “Una mirada de cerca”, más adelante en esta sección).

La reducción o eliminación del esmog requiere que los ingredientes esenciales para su formación se eliminen del escape de los automóviles. Los convertidores catalíticos reducen los niveles de NO_x y de hidrocarburos, dos de los componentes más importantes del esmog. (Véase “La química en acción: Convertidores catalíticos” en la sección 14.7).

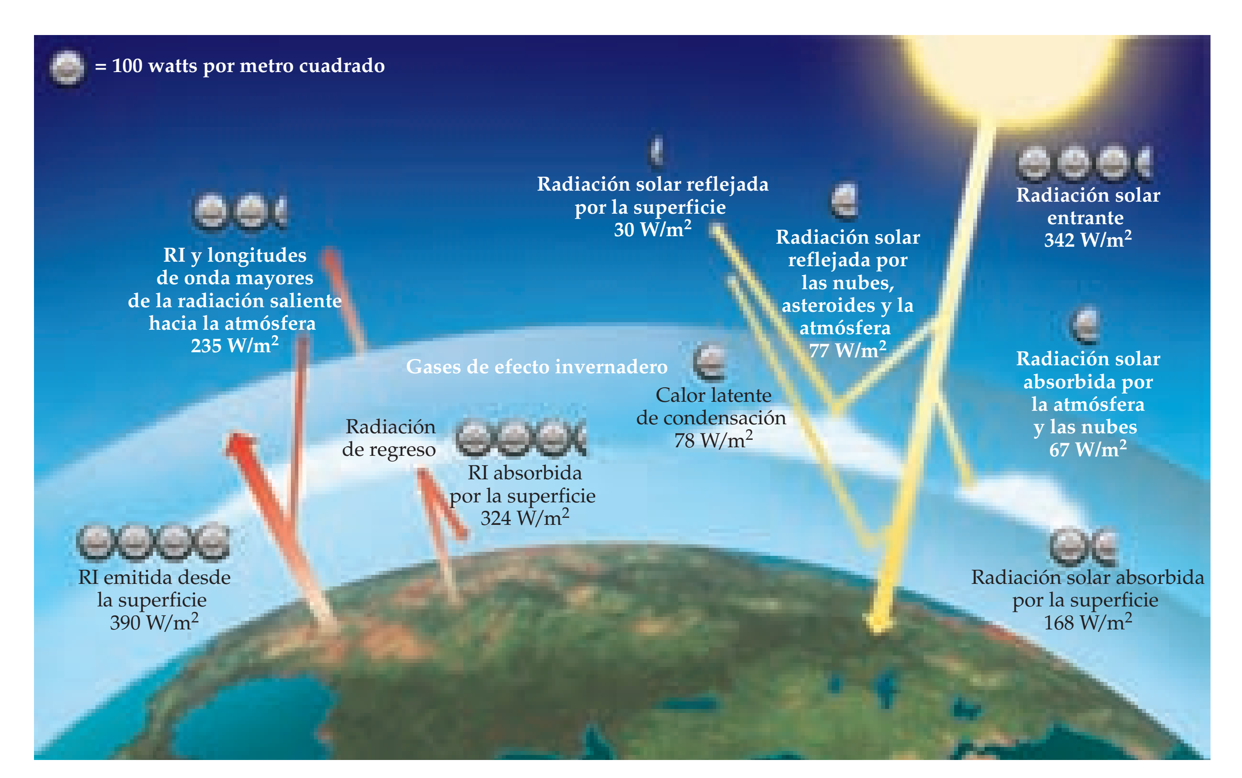


PIÉNSELO UN POCO

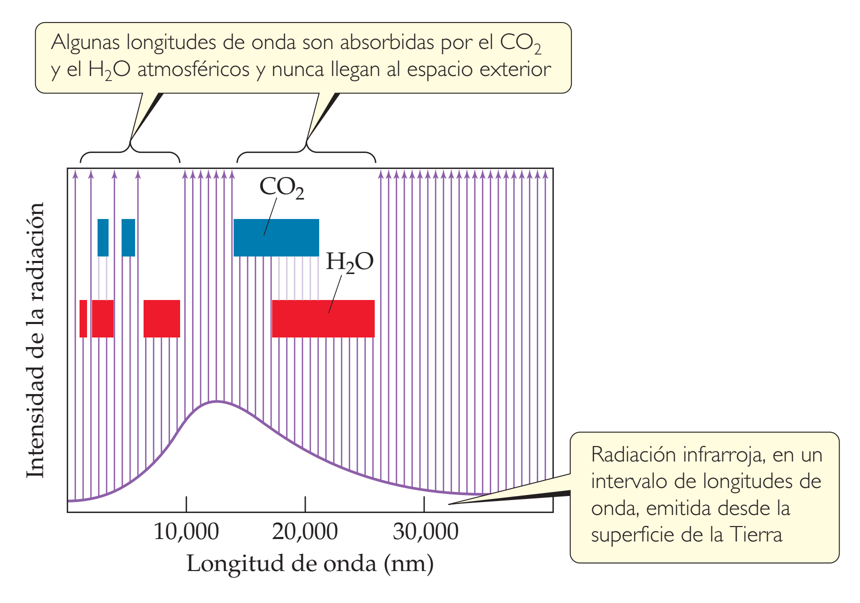
¿Cuál reacción fotoquímica en la que intervienen los óxidos de nitrógeno inicia la formación del esmog fotoquímico?

Gases de efecto invernadero: Vapor de agua, dióxido de carbono y clima

Además de impedir el paso de la radiación nociva de longitud de onda corta, la atmósfera es esencial para mantener una temperatura moderada y razonablemente uniforme en la superficie del planeta. En general, la Tierra se encuentra en equilibrio térmico con su entorno. Esto significa que nuestro planeta irradia energía hacia el espacio a una rapidez igual a la rapidez con que absorbe energía del Sol. La ▼ **FIGURA 18.11** muestra la distribución de la radiación



▲ **FIGURA 18.11 Equilibrio térmico de la Tierra.** La cantidad de radiación que llega a la superficie del planeta es aproximadamente igual a la cantidad de energía radiada hacia el espacio.



▲ **FIGURA 18.12 Porciones de la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre que es absorbida por el CO_2 y el H_2O atmosféricos.**

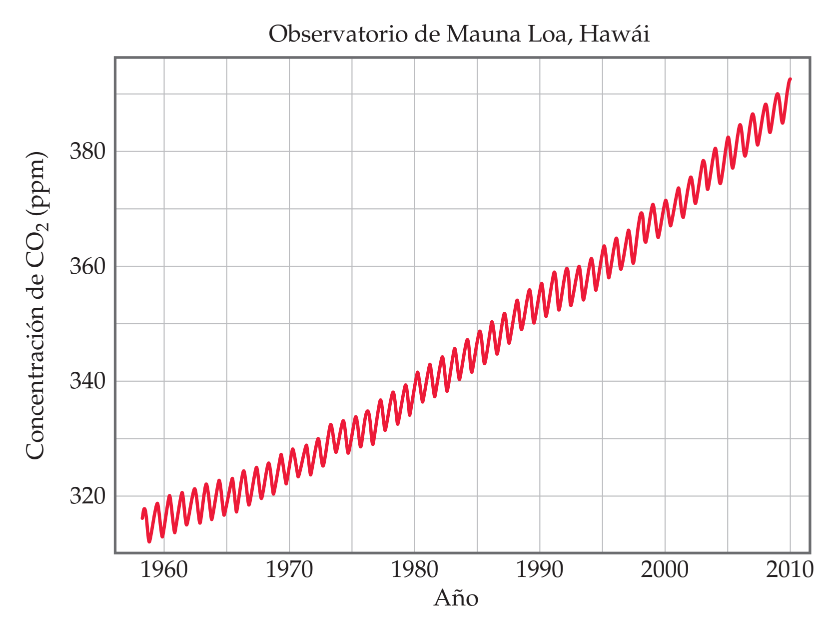
hacia y desde la superficie de la Tierra, y la ▲ **FIGURA 18.12** muestra cuál porción de la radiación infrarroja que abandona la superficie es absorbida por el vapor de agua en la atmósfera y el dióxido de carbono. Al absorber tal radiación, estos dos gases atmosféricos ayudan a conservar una temperatura uniforme y confortable en la superficie al mantener cautiva la radiación infrarroja, percibida como calor.

La influencia del H_2O, CO_2 y otros gases atmosféricos sobre la temperatura de la Tierra se denomina *efecto invernadero*, porque para atrapar la radiación infrarroja, estos gases actúan de forma muy similar al vidrio de un invernadero. Asimismo, estos gases se conocen como **gases de invernadero**.

El vapor de agua es el que más contribuye al efecto invernadero. La presión parcial del vapor de agua en la atmósfera varía de manera importante de un sitio a otro y de un momento a otro, pero, por lo general, es más elevada cerca de la superficie terrestre y disminuye en gran medida al aumentar la altura. Debido a que el vapor de agua absorbe mucha radiación infrarroja, desempeña el principal papel en el mantenimiento de la temperatura atmosférica durante la noche, cuando la superficie emite radiación hacia el espacio y no recibe energía solar. En climas desérticos muy secos, donde la concentración de vapor de agua es baja, se siente bastante calor durante el día pero mucho frío durante la noche. En ausencia de una capa de vapor de agua que absorba y luego irradie parte de la radiación infrarroja de regreso a la Tierra, la superficie pierde esta radiación en el espacio y se enfría muy rápido.

El dióxido de carbono desempeña un papel secundario pero muy importante en el mantenimiento de la temperatura de la superficie. La quema de combustibles fósiles a nivel mundial, principalmente carbón y petróleo, a una prodigiosa escala en la era moderna ha incrementado marcadamente el nivel de dióxido de carbono en la atmósfera. Para tener una idea de la cantidad de CO_2 producido, por ejemplo, por la combustión de hidrocarburos y otras sustancias que contienen carbono, las cuales son componentes de los combustibles fósiles, considere la combustión del butano, C_4H_{10}. La combustión de 1.00 g de C_4H_{10} produce 3.03 g de CO_2. ∞ (Sección 3.6) De forma similar, un galón (3.78 L) de gasolina (densidad = 0.7 g/mL y composición aproximada C_8H_{18}) produce cerca de 8 kg de CO_2. La quema de combustibles fósiles libera al año alrededor de 2.2×10^{16} g (22 mil millones de toneladas) de CO_2 a la atmósfera anualmente, en su mayoría proveniente de los vehículos de transporte.

La mayor parte del CO_2 lo absorben los océanos o lo utilizan las plantas. No obstante, en la actualidad se genera CO_2 mucho más rápido de lo que se puede absorber o emplear. El análisis del aire atrapado en los glaciares de la Antártida y de Groenlandia hace posible determinar



▲ **FIGURA 18.13** **Elevación de los niveles de CO_2.** La forma dentada de la gráfica se debe a variaciones estacionales regulares en la concentración del CO_2 cada año.

los niveles atmosféricos de CO_2 durante los últimos 160,000 años. Estas mediciones muestran que el nivel de CO_2 ha permanecido casi constante desde la última Era del Hielo, aproximadamente hace 10,000 años, hasta casi el inicio de la Revolución Industrial, hace menos de 300 años. Desde entonces, la concentración de CO_2 ha aumentado alrededor de 30%, hasta alcanzar un máximo en la actualidad de aproximadamente 386 ppm (▲ **FIGURA 18.13**).

Existe consenso entre los científicos de que este incremento de CO_2 en la atmósfera ya está alterando el clima de la Tierra y que podría ser responsable del aumento observado en la temperatura del aire promedio global de 0.3 a 0.6 °C con respecto al siglo pasado. Con frecuencia, los científicos utilizan el término *cambio climático* en lugar de *calentamiento global* para referirse a este efecto, porque mientras la temperatura global de la Tierra se eleva, afecta a los vientos y a las corrientes oceánicas, de manera que algunas zonas se enfrían y otras se calientan.

De acuerdo con las expectativas presentes y futuras de uso de combustibles fósiles, se espera que el nivel de CO_2 atmosférico se duplique a partir de su nivel actual entre los años 2050 y 2100. Los modelos por computadora predicen que este aumento dará como resultado un incremento en la temperatura promedio global de 1 a 3 °C. Como existen demasiados factores a la hora de determinar el clima, es imposible predecir con certeza qué cambios ocurrirán debido a este calentamiento. Sin embargo, queda claro que la humanidad ha adquirido el potencial para modificar de manera sustancial el clima del planeta debido al cambio en las concentraciones de CO_2 y otros gases que atrapan el calor en la atmósfera.

La amenaza del cambio climático provocado por el CO_2 atmosférico ha provocado una considerable investigación enfocada en las diversas formas de capturar este gas desde sus fuentes de combustión más grandes y almacenarlos a gran profundidad bajo tierra o debajo del subsuelo marino. También existe mucho interés en el desarrollo de nuevas formas de utilización del CO_2 como materia prima. Sin embargo, los casi 115 millones de toneladas de CO_2 empleadas al año por la industria química son una pequeña fracción de los cerca de 24 mil millones de toneladas anuales de emisiones de CO_2. Probablemente, el empleo del CO_2 como materia prima nunca será suficiente para reducir su concentración atmosférica.

PIÉNSELO UN POCO

Explique por qué las temperaturas nocturnas permanecen más altas en lugares donde hay más humedad.

UNA MIRADA DE CERCA

OTROS GASES DE INVERNADERO

Aunque el CO_2 recibe la mayor atención, otros gases contribuyen al efecto invernadero, incluyendo el metano, CH_4, los hidrofluorocarbonos (HFC) y los clorofluorocarbonos (CFC).

Los HFC han reemplazado a los CFC en una gran variedad de aplicaciones, como los refrigerantes y los gases para aire acondicionado. Aunque no contribuyen al adelgazamiento de la capa de ozono, los HFC son sin duda gases de invernadero fuertes. Su concentración total en la atmósfera es aún muy pequeña (40 partes por trillón), pero esta cantidad aumenta aproximadamente 10% por año. (*Nota:* Como se ha mencionado anteriormente, en el campo de los análisis químicos se utiliza la nomenclatura del sistema numérico estadounidense, por lo que aquí se hace uso de la misma; así, en este caso, 1 trillón $= 1 \times 10^{12}$ y una parte por trillón es una parte en un millón de millones). Así, estas sustancias se convierten en importantes contribuyentes al efecto invernadero.

En la actualidad el metano representa una significativa contribución al efecto invernadero. Cada molécula de metano tiene alrededor de 25 veces el efecto invernadero de una molécula de CO_2. Los estudios del gas atmosférico atrapado hace mucho tiempo en las capas de hielo de Groenlandia y en la Antártida muestran que la concentración de metano atmosférico ha aumentado desde los valores preindustriales, que van de 0.3 a 0.7 ppm, hasta el valor presente aproximado de 1.8 ppm. Las mayores fuentes de metano están asociadas con la agricultura y el uso de combustibles fósiles.

El metano se forma en procesos biológicos que ocurren en ambientes bajos en oxígeno. Las bacterias anaeróbicas, las cuales proliferan en pantanos y rellenos sanitarios, cerca de las raíces de las plantas de arroz, y en los sistemas digestivos de las vacas y otros animales rumiantes, producen metano (▶ **FIGURA 18.14**). También escapa a la atmósfera durante la extracción y el transporte de gas natural. Se estima que cerca de dos tercios de las emisiones de metano presente en nuestros días, las cuales aumentan a razón de 1% anual, están relacionadas con las actividades humanas.

El metano tiene una vida media en la atmósfera de aproximadamente 10 años, mientras que la del CO_2 es mucho más prolongada. A primera vista, esto podría verse como algo positivo, pero existen efectos indirectos a considerar. El metano se oxida en la estratosfera, produciéndose vapor de agua, un poderoso gas de invernadero que, de otra manera, estaría prácticamente ausente en la estratosfera. En la troposfera, el metano es atacado por especies reactivas como los radicales OH o los óxidos de nitrógeno, que al final producen otros gases de invernadero, como el O_3. Se estima que los efectos del cambio en el clima por CH_4 son más de la mitad que los del CO_2. Dada esta gran contribución, se podrían lograr importantes reducciones del efecto invernadero mediante la disminución de las emisiones de metano o con la captura de emisiones para su uso como combustible.



▲ **FIGURA 18.14 Producción de metano.** Los animales rumiantes, como las vacas y ovejas, producen metano en sus sistemas digestivos.

18.3 EL AGUA EN LA TIERRA

El agua cubre 72% de la superficie terrestre y es esencial para la vida. El 65% en masa de nuestro cuerpo es agua. Debido a la extensa formación de enlaces de hidrógeno, el agua tiene puntos de ebullición y fusión inusualmente altos y una capacidad calorífica elevada. (Sección 11.2) El carácter altamente polar del agua es responsable de su capacidad excepcional para disolver una gran variedad de sustancias iónicas y polares covalentes. Muchas reacciones ocurren en agua, incluyendo aquellas en las cuales el H_2O es un reactivo. Por ejemplo, recuerde que el H_2O puede participar en reacciones ácido-base como donador o receptor de un protón. (Sección 16.3) Todas estas propiedades desempeñan un papel importante en nuestro ambiente.

El ciclo del agua global

Toda el agua sobre la Tierra está relacionada en un ciclo del agua global (▶ **FIGURA 18.15**). Aquí la mayoría de los procesos se originan en los cambios de fase del agua. Por ejemplo, calentada por la energía solar, el agua líquida en los océanos se evapora a la atmósfera como vapor de agua y se condensa en gotas de agua líquida que forman nubes. Las gotas de agua en las nubes se pueden cristalizar en hielo, el cual, a la vez, puede precipitarse como granizo o nieve. Ya en el suelo, el granizo o la nieve se derriten en agua líquida y se absorben en el suelo. Si las condiciones son adecuadas, también es posible que el hielo se sublime a vapor de agua hacia la atmósfera.



PIÉNSELO UN POCO

Considere el diagrama de fases para el agua que se muestra en la figura 11.28 (página 446). ¿En qué intervalos de presión y de temperatura debe existir H_2O para que el $H_2O(s)$ se sublime a $H_2O(g)$?



◀ **FIGURA 18.15 El ciclo global del agua.**

Agua de mar: Océanos y mares de la Tierra

La capa inmensa de agua salada que cubre gran parte del planeta es en realidad un gran cuerpo conectado y, por lo general, tiene una composición constante. Por esta razón, los oceanógrafos hablan de un *océano mundial* en lugar de océanos separados como se aprende en los libros de geografía.

El océano mundial es enorme, pues tiene un volumen de 1.35×10^9 km^3 y contiene 97.2% de toda el agua de la Tierra. Del 2.8% restante, 2.1% está en la forma de casquetes de hielo y glaciares. Toda el agua dulce, en lagos, ríos y aguas subterráneas, representa solo 0.6%. La mayor parte del 0.1% restante se encuentra en aguas salobres (saladas), como la del Gran Lago Salado en Utah.

Con frecuencia el agua de mar se conoce como agua salina. La **salinidad** del agua de mar es la masa en gramos de las sales secas presentes en 1 kg de agua de mar. En el océano mundial los promedios de salinidad son cercanos a 35. En otras palabras, el agua de mar contiene alrededor de 3.5% en masa de sales disueltas. La lista de elementos presentes en el agua de mar es muy larga. Sin embargo, la mayoría solo está presente en concentraciones muy bajas. En la ▼ **TABLA 18.5** se presenta una lista de las 11 especies iónicas más abundantes en el agua de mar.

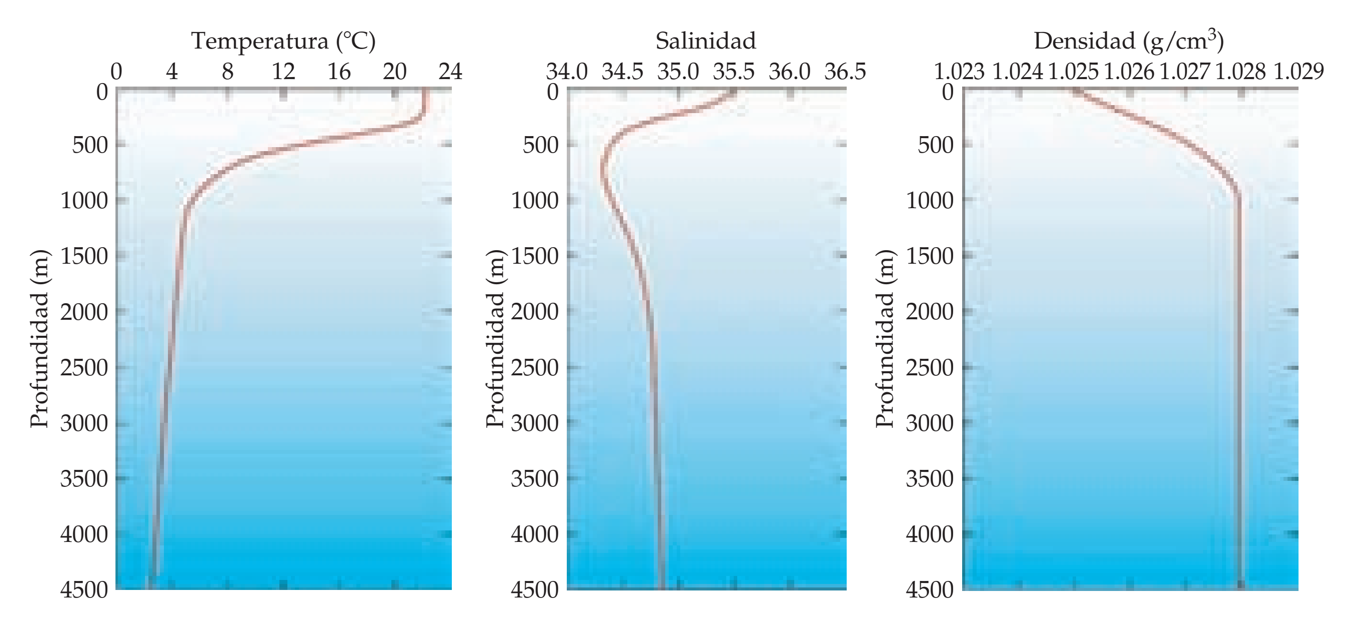
TABLA 18.5 • Componentes iónicos del agua de mar presentes en concentraciones mayores a 0.001 g/kg (1 ppm)

Constituyente iónico	Salinidad	Concentración (*M*)
Cloruro, Cl^-	19.35	0.55
Sodio, Na^+	10.76	0.47
Sulfato, SO_4^{2-}	2.71	0.028
Magnesio, Mg^{2+}	1.29	0.054
Calcio, Ca^{2+}	0.412	0.010
Potasio, K^+	0.40	0.010
Dióxido de carbono*	0.106	2.3×10^{-3}
Bromuro, Br^-	0.067	8.3×10^{-4}
Ácido bórico, H_3BO_3	0.027	4.3×10^{-4}
Estroncio, Sr^{2+}	0.0079	9.1×10^{-5}
Fluoruro, F^-	0.0013	7.0×10^{-5}

*El CO_2 está presente en el agua de mar como HCO_3^- y CO_3^{2-}.

IMAGINE

Observe la tendencia en la densidad como una función de la profundidad; ¿esto refleja la tendencia en la salinidad o en la temperatura?



▲ **FIGURA 18.16** **Temperatura promedio, salinidad y densidad del agua de mar como una función de la profundidad.** (De Windows to the Universe, University Corporation for Atmospheric Research. Copyright © 2004 University Corporation for Atmospheric Research. Todos los derechos reservados).

La temperatura del agua de mar, su salinidad y su densidad varían como una función de la profundidad (▲ **FIGURA 18.16**). La luz solar penetra bien solo a 200 m en el agua; la región entre 200 m y 1000 m de profundidad es la "zona de crepúsculo", donde la luz visible es tenue. Por debajo de los 1000 m, el océano es muy oscuro y frío, alrededor de 4 °C. El transporte de calor, sal y otras sustancias químicas a lo largo del océano se ve influido por estos cambios en las propiedades físicas del agua de mar y, a la vez, los cambios en la manera en que se transporta el calor y las sustancias afectan las corrientes oceánicas y el clima global.

El mar es tan inmenso que si la concentración de una sustancia en el agua de mar es de 1 parte por billón (1×10^{-6} g por kilogramo de agua; recuerde que 1 ppb es una parte por cada 1000 millones), hay 1×10^{12} kg de la sustancia en el océano mundial. No obstante, debido a los altos costos, solo tres sustancias se han obtenido del agua de mar en cantidades importantes a nivel comercial: el cloruro de sodio, el bromo (de las sales de bromuro) y el magnesio (a partir de sus sales).

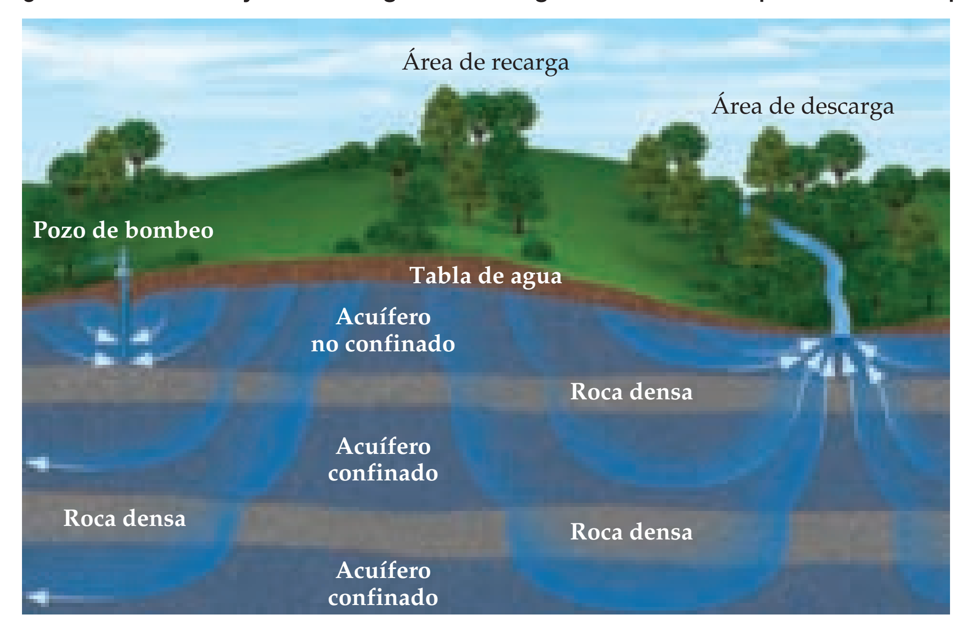
La absorción del CO_2 por el océano desempeña un gran papel en el clima global. Como el dióxido de carbono reacciona con agua para formar ácido carbónico, entonces la concentración de H_2CO_3 en el océano aumenta conforme el agua absorbe el CO_2 atmosférico. Sin embargo, la mayor parte del carbono en el océano se encuentra en la forma de iones HCO_3^- y CO_3^{2-}, los cuales forman un sistema amortiguador que mantiene el pH promedio del océano entre 8.0 y 8.3. Se predice que el pH del océano disminuye conforme se incrementa la concentración de CO_2 en la atmósfera, como se analiza en el recuadro "La química y la vida" sobre la acidificación en la sección 17.5.

Agua dulce y agua subterránea

Agua dulce es el término empleado para referirse a las aguas naturales que tienen bajas concentraciones (menos de 500 ppm) de sales disueltas y sólidos. Incluye las aguas de lagos, ríos, estanques y arroyos. Estados Unidos es afortunado por su abundancia en agua dulce; sus reservas se estiman en 1.7×10^{15} L (660 billones de galones), los cuales se renuevan durante las lluvias. Se utilizan aproximadamente 9×10^{11} L de agua dulce cada día en Estados Unidos. La mayor parte se emplea para la agricultura (41%) y la energía hidroeléctrica (39%), con pequeñas cantidades para la industria (6%), las necesidades domésticas (6%) y agua potable (1%). Un adulto necesita beber alrededor de 2 L de agua al día. En Estados

IMAGINE

¿Qué factores influyen en la migración del agua de un acuífero profundo a la superficie?



◀ **FIGURA 18.17 El agua subterránea es agua localizada en acuíferos bajo el suelo.** Un acuífero no confinado, que se caracteriza porque no hay roca densa entre él y el manto freático, puede contener agua por días o años. Los acuíferos confinados, en cambio, pueden contener agua durante centurias o milenios, dependiendo de su profundidad. Los acuíferos son descargados mediante pozos o ríos y se recargan con el agua que fluye a través del suelo (por ejemplo, proveniente de la lluvia).

Unidos, el uso diario de agua por persona excede por mucho este nivel de subsistencia, llegando a un promedio de unos 300 L/día para el consumo y la higiene personal. Se utilizan alrededor de 8 L/persona para cocinar y beber, cerca de 120 L/persona para limpieza (baño, lavandería y limpieza del hogar), 80 L/persona para el desagüe de baños y 80 L/persona para regar los jardines.

La cantidad total de agua dulce en la Tierra no representa una fracción muy grande del total del agua existente. De hecho, el agua dulce es uno de los recursos más preciados. Se forma por evaporación de los océanos y de la tierra. El vapor de agua que se acumula en la atmósfera se transporta por circulación atmosférica global, y finalmente retorna a la Tierra como lluvia, nieve y otras formas de precipitación (figura 18.15).

Conforme el agua corre sobre la tierra en su camino hacia los océanos, disuelve una variedad de cationes (principalmente Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} y Fe^{2+}), aniones (en especial Cl^-, SO_4^{2-} y HCO_3^-) y gases (en particular O_2, N_2 y CO_2). Al utilizar el agua, en ella se descargan materiales adicionales, como los desechos de la sociedad humana. Al aumentar nuestra población y la cantidad de desechos contaminantes ambientales, se requiere invertir cantidades siempre crecientes de dinero y otros recursos para garantizar el suministro de agua dulce.

Aproximadamente 20% del agua dulce mundial está bajo el suelo, en forma de *agua subterránea*. El agua subterránea reside en *acuíferos*, los cuales son capas de roca porosa que la retienen. El agua en los acuíferos puede ser muy pura y accesible para el consumo humano si está cerca de la superficie (▲ **FIGURA 18.17**). La roca densa, que impide que el agua penetre fácilmente, retiene agua subterránea durante años o aun milenios.

La naturaleza de la roca que contiene al agua subterránea influye mucho en su composición química. Si los minerales en la roca son hasta cierto punto solubles en agua, los iones se filtran de la roca y permanecen disueltos en el agua subterránea. El arsénico en las formas de $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$ y H_3As0_3 se encuentra en el agua subterránea de múltiples partes del mundo; por ejemplo, de manera muy preocupante en Bangladesh, donde hay concentraciones venenosas para los humanos.

18.4 ACTIVIDADES HUMANAS Y EL AGUA EN LA TIERRA

Toda la vida sobre la Tierra depende de la disponibilidad de agua. Algunos organismos logran sobrevivir en sitios con temperaturas, pH y condiciones iónicas que resultarían fatales para otros organismos. Muchas actividades humanas eliminan sus desechos a través de las aguas terrestres, aun actualmente, y esta práctica perjudica a los organismos acuáticos.



▲ **FIGURA 18.18 Eutrofización.** Esta rápida acumulación de materia vegetal muerta y en descomposición en un cuerpo de agua agota el abastecimiento de oxígeno, haciendo que el agua sea inadecuada para los animales acuáticos.



IMAGINE

¿Qué característica de este proceso es responsable de la llamada ósmosis *inversa*?



▲ **FIGURA 18.19 Ósmosis inversa.**

Oxígeno disuelto y calidad del agua

La cantidad de O_2 disuelto en agua es un indicador importante de la calidad del agua. El agua que está completamente saturada con aire a 1 atm y 20 °C contiene aproximadamente 9 ppm de O_2. El oxígeno es necesario para los peces y muchos otros organismos vivos acuáticos. Los peces de agua fría requieren que el agua contenga al menos 5 ppm de oxígeno disuelto para sobrevivir. Las bacterias aeróbicas consumen oxígeno disuelto para oxidar los materiales orgánicos y satisfacer sus requerimientos de energía. El material orgánico que las bacterias oxidan se denomina **biodegradable**.

Las cantidades excesivas de materiales orgánicos biodegradables en el agua son perjudiciales porque eliminan del agua el oxígeno necesario para sustentar la vida animal normal. Las fuentes típicas de estos materiales biodegradables, llamados *desechos que demandan oxígeno*, incluyen las aguas negras, los desechos industriales generados de las plantas procesadoras de alimentos, las fábricas de papel y los desechos líquidos de las plantas empacadoras de alimentos.

En presencia de oxígeno, el carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y fósforo en material biodegradable terminan principalmente como CO_2, HCO_3^-, H_2O, NO_3^-, SO_4^{2-} y fosfatos. En ocasiones, la formación de estos productos de oxidación reduce la cantidad de oxígeno disuelto hasta el punto en que las bacterias aeróbicas no pueden sobrevivir. Entonces, estas bacterias llevan a cabo el proceso de descomposición, formando CH_4, NH_3, H_2S, PH_3 y otros productos, muchos de los cuales contribuyen a los desagradables olores de algunas aguas contaminadas.

Los nutrientes de las plantas, en particular el nitrógeno y el fósforo, contribuyen a la contaminación del agua al estimular el crecimiento excesivo de plantas acuáticas. Los resultados más visibles de este fenómeno son las algas flotantes y las aguas turbias. Sin embargo, lo más importante es que a medida que el crecimiento de las plantas se vuelve excesivo, la cantidad de materia vegetal muerta y en descomposición aumenta con rapidez, un proceso llamado *eutrofización* (◀ **FIGURA 18.18**). Las plantas en descomposición consumen O_2, y sin un suministro suficiente de oxígeno, el agua no da sustento a la vida animal.

Las fuentes más importantes de compuestos de nitrógeno y fósforo en el agua son los desechos domésticos (detergentes que contienen fosfatos y desechos del cuerpo que contienen nitrógeno), filtraciones de tierras agrícolas (fertilizantes que contienen tanto nitrógeno como fósforo) y filtraciones de áreas de ganado (desechos animales que contienen nitrógeno).



PIÉNSELO UN POCO

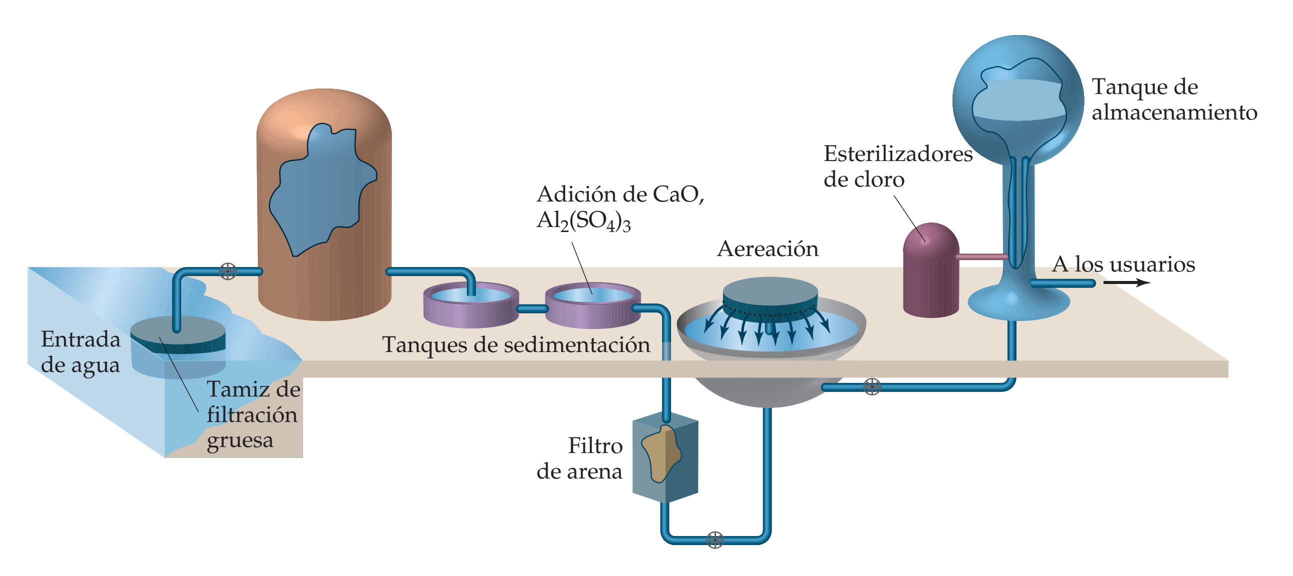
Si un análisis de una muestra de agua contaminada presenta una disminución considerable de oxígeno disuelto durante un periodo de cinco días, ¿qué se concluye con respecto a la naturaleza de los contaminantes presentes?

Purificación del agua: Desalinización

Debido a su contenido elevado en sales, el agua de mar no es adecuada para el consumo humano ni para la mayoría de las actividades en que empleamos agua. En Estados Unidos el contenido de sal de los suministros de agua municipales está restringido por los códigos de salud a no más de 0.05% en masa. Esta cantidad es mucho más baja que 3.5% de sales disueltas presentes en el agua de mar y que 0.5% que contiene el agua salobre que se encuentra en el subsuelo de algunas regiones. A la eliminación de sales del agua de mar o de las aguas salobres para hacerla aprovechable para el consumo se le llama **desalinización**.

El agua se puede separar de las sales disueltas mediante la *destilación* porque el agua es una sustancia volátil y las sales no. (Sección 13.5: "Una mirada de cerca: Disoluciones ideales con dos o más componentes volátiles") El principio de destilación es bastante sencillo, pero realizar el proceso a gran escala implica muchos problemas. Por ejemplo, al destilar el agua de mar, las sales se vuelven más y más concentradas y terminan por precipitarse. La destilación también es un intenso proceso energético.

El agua de mar también se puede desalinizar por **ósmosis inversa**. Recuerde que la ósmosis es el desplazamiento neto de las moléculas de disolvente, pero no de moléculas de soluto, a través de una membrana semipermeable. (Sección 13.5) En la ósmosis, el disolvente pasa de la disolución más diluida hacia la más concentrada. Sin embargo, si se aplica suficiente presión externa, la ósmosis puede detenerse y, aun a presiones más altas, revertirse. Cuando ocurre la ósmosis inversa, el disolvente pasa de la disolución más concentrada hacia la más diluida. En instalaciones modernas de ósmosis inversa, se utilizan fibras huecas diminutas como membranas semipermeables (◀ **FIGURA 18.19**). El agua se introduce en las fibras mediante presión y se recupera el agua desalinizada.



▲ **FIGURA 18.20 Etapas comunes en el tratamiento de agua para un sistema público de distribución.**

La planta desalinizadora más grande del mundo, localizada en Jubail, Arabia Saudita, suministra 50% del agua potable de dicho país utilizando la ósmosis inversa para desalinizar el agua de mar del Golfo Pérsico. Dichas plantas se están haciendo comunes en Estados Unidos. La más grande, cerca de Tampa Bay, Florida, opera desde 2007 y mediante ósmosis inversa produce 132.5 millones de litros de agua potable por día. También existen los desalinizadores de ósmosis inversa a pequeña escala, operados manualmente para su uso en campamentos, viajes y en el mar.

Purificación del agua: Tratamiento municipal

El agua necesaria para el uso doméstico, agrícola e industrial se toma ya sea de los lagos, los ríos, las fuentes subterráneas o las represas. La mayor parte del agua que llega a los sistemas municipales es "usada", es decir, que ya ha pasado por uno o más sistemas de alcantarillado o plantas industriales. En consecuencia, se debe tratar antes de distribuirla a los grifos domésticos.

En general, el tratamiento de aguas municipales comprende cinco etapas (▲ **FIGURA 18.20**). Después de la filtración gruesa a través de un tamiz, se deja reposar el agua en grandes tanques de sedimentación en los cuales se asienta la arena y otras partículas diminutas. Para ayudar a eliminar las partículas muy pequeñas, primero se debe hacer al agua un poco básica mediante la adición de CaO. Luego se agrega $Al_2(SO_4)_3$ que reacciona con iones OH^- para formar un precipitado esponjoso y gelatinoso de $Al(OH)_3$ ($K_{ps} = 1.3 \times 10^{-33}$). Este precipitado sedimenta con lentitud, acarrea las partículas suspendidas hacia abajo y, de esta manera, elimina casi toda la materia fina y la mayor parte de las bacterias. Entonces el agua se filtra a través un lecho de arena. Después de la filtración, se esparce en el aire en forma de rocío (aeración) para apresurar la oxidación de las sustancias orgánicas disueltas.

Normalmente, la etapa final de la operación consiste en tratar el agua con algún agente químico para asegurar la destrucción de las bacterias. El ozono es el más efectivo, pero el cloro es más barato. El Cl_2 licuado se puede transportar en tanques como gas licuado y distribuirse, a través de un dispositivo de medición, directamente en el depósito de suministro de agua. La cantidad a utilizar depende de la presencia de otras sustancias con las cuales el cloro pudiera reaccionar, y de las concentraciones de bacterias y virus a eliminar. La acción de esterilización del cloro probablemente no se deba a la acción directa del Cl_2 por sí misma, sino por el ácido hipocloroso, el cual se forma cuando el cloro reacciona con agua:

$$Cl_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(ac) + H^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad [18.15]$$

Más de mil millones de personas en el mundo no tienen acceso a agua potable. De acuerdo con Naciones Unidas, 95% de las ciudades del mundo aún descargan aguas negras en suministros de agua. Así, no nos debe sorprender que 80% de todas las enfermedades en los países en desarrollo tengan su origen en enfermedades transmitidas mediante el agua y asociadas con el agua insalubre.

Un desarrollo prometedor es un dispositivo llamado LifeStraw (▶ **FIGURA 18.21**). Cuando una persona sorbe el agua a través de la pajilla, el líquido pasa primero a través de un



▲ **FIGURA 18.21 Un LifeStraw purifica el agua al momento de beberla.**

UNA MIRADA DE CERCA

ABLANDAMIENTO DEL AGUA

El agua que contiene una concentración relativamente alta de Ca^{2+}, Mg^{2+} y otros cationes divalentes se llama *agua dura*. Aunque la presencia de estos iones por lo general no representa un riesgo para la salud, sí puede hacer que el agua sea inadecuada para algunos usos domésticos e industriales. Por ejemplo, estos iones reaccionan con el jabón para formar una nata de jabón indisoluble, que forma las manchas de las tinas de baño.

Además, se pueden formar depósitos minerales al calentar el agua que contiene estos iones. Cuando se calienta agua que contiene iones calcio y bicarbonato, se libera parte del dióxido de carbono. Como resultado, la disolución se hace menos ácida y se forma carbonato de calcio insoluble:

$$Ca^{2+}(ac) + 2\,HCO_3^-(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

El $CaCO_3$ sólido cubre la superficie de los sistemas de agua caliente y de las teteras, reduciendo así su eficiencia de calentamiento (▼ **FIGURA 18.22**). Estos depósitos, llamados *sarro*, pueden ocasionar graves problemas en calderas donde el agua se calienta bajo presión en tuberías que corren a lo largo de un horno.



▲ **FIGURA 18.22** **Formación de sarro.** El interior de esta tubería de agua ha quedado recubierto con $CaCO_3$ y otras sales insolubles depositadas por el agua dura.

La eliminación de los iones que forman el agua dura se denomina *ablandamiento de agua*. En el *proceso de cal-sosa* utilizado para operaciones a gran escala de ablandamiento de aguas municipales, el agua es tratada con hidróxido de calcio (preparado de la cal) y carbonato de sodio (también llamado ceniza de sosa) para precipitar al Ca^{2+} como $CaCO_3$ y al Mg^{2+} como $Mg(OH)_2$:

$$Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow CaCO_3(s)$$
$$Mg^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

En el *intercambio iónico*, un método doméstico común para el ablandamiento de agua, el agua dura se hace pasar a través de un lecho de resina de intercambio iónico hecho de perlas plásticas con grupos aniónicos enlazados de forma covalente como $-COO^-$ o $-SO_3^-$. Estos grupos con carga negativa tienen iones Na^+ unidos para balancear sus cargas. El Ca^{2+} y otros cationes del agua dura son atraídos a los grupos aniónicos y desplazan a los Na^+ de menor carga hacia el agua. Así, se intercambia un tipo de ion por otro. Para mantener el balance de cargas, 2 Na^+ entran al agua por cada Ca^{2+} eliminado. Si la resina se representa con su sitio aniónico como $R-COO^-$, la ecuación del proceso se escribe como

$$2\,Na(R-COO)(s) + Ca^{2+}(ac) \rightleftharpoons Ca(R-COO)_2(s) + 2\,Na^+(ac)$$

El agua que se ablanda de esta manera contiene una mayor concentración de iones Na^+. Aunque el Na^+ no forma precipitados ni provoca otros problemas asociados con los cationes del agua dura, los individuos que se preocupan por su ingesta de sodio, como quienes tienen la presión arterial alta (hipertensión), deberían evitar beber agua ablandada de esta manera.

Cuando todos los iones Na^+ disponibles se han desplazado de la resina de intercambio iónico, esta se regenera lavándola con una disolución concentrada de NaCl. La alta concentración de iones Na^+ obliga a que el equilibrio se desplace hacia la izquierda en la ecuación anterior, lo que ocasiona que los iones Na^+ desplacen a los cationes del agua dura, los cuales se envían al drenaje.

prefiltro de tela con una malla cuya abertura es de 100 μm, seguido por un segundo filtro de tela con una abertura de 15 μm. Estos filtros eliminan los residuos e incluso los cúmulos de bacterias. A continuación, el agua llega a un lecho impregnado de yodo, donde mueren las bacterias, los virus y los parásitos. Por último, el agua pasa a través de carbón activado granulado, el cual elimina el olor a yodo, así como los parásitos que no fueron retenidos por el filtro o eliminados por el yodo.

La desinfección del agua es una de las grandes innovaciones en salud pública en la historia de la humanidad. Han disminuido muchísimo las incidencias de enfermedades bacteriales por beber agua, como el cólera y el tifo. Sin embargo, este gran beneficio tiene un precio.

En 1974 los científicos, tanto de Europa como de Estados Unidos, descubrieron que la cloración del agua genera un grupo de productos secundarios que no se habían detectado, los cuales se conocen como *trihalometanos* (THM), ya que todos tienen un solo átomo de carbono y tres de halógenos: $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ y $CHBr_3$. Estas y muchas otras sustancias orgánicas que contienen cloro y bromo se producen mediante la reacción de cloro acuoso con materiales orgánicos presentes en casi todas las aguas naturales, así como en las

sustancias que son productos secundarios de la actividad humana. Recuerde que el cloro se disuelve en agua para formar el agente oxidante HClO:

$$Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(ac) + H^+(ac) + Cl^-(ac) \quad [18.16]$$

A la vez, el HClO reacciona con sustancias orgánicas para formar los THM. El bromo entra a la secuencia de reacciones mediante la reacción de HClO con el ion bromuro disuelto:

$$HOCl(ac) + Br^-(ac) \longrightarrow HBrO(ac) + Cl^-(ac) \quad [18.17]$$

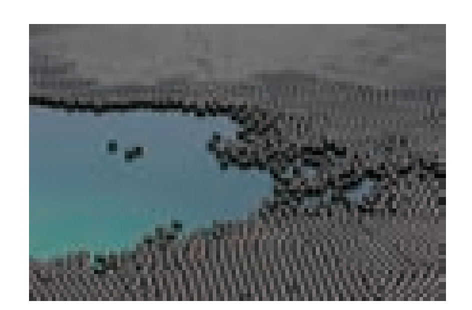
Luego, el HBrO(*ac*) y el HClO(*ac*) pueden halogenar a las sustancias orgánicas para formar los THM.

Se sospecha que algunos THM y otras sustancias orgánicas halogenadas son cancerígenas, y que otras interfieren con el sistema endocrino. Como resultado, la Organización Mundial de la Salud y la Agencia de Protección Ambiental han establecido límites de concentración de 80 $\mu g/L$ (80 ppb) para la cantidad total de THM en el agua potable. (Recuerde que 1 ppb = 1 parte por cada 1000 millones). El objetivo es reducir los niveles de THM y de otros productos secundarios de desinfección en el agua potable y preservar la eficacia antibacteriana del tratamiento del agua. En algunos casos, la sola disminución de la concentración de cloro podría garantizar la desinfección adecuada y reducir las concentraciones de los THM formados. Los agentes oxidantes alternativos, como el ozono o el dióxido de cloro, producen menos sustancias halogenadas, pero tienen sus propias desventajas. Por ejemplo, cada uno es capaz de oxidar el bromo acuoso, como se muestra a continuación para el ozono:

$$O_3(ac) + Br^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow HBrO(ac) + O_2(ac) + OH^-(ac) \quad [18.18]$$

$$HBrO(ac) + 2\,O_3(ac) \longrightarrow BrO_3^-(ac) + 2\,O_2(ac) + H^+(ac) \quad [18.19]$$

El ion bromato, BrO_3^-, ha mostrado que provoca cáncer en pruebas con animales. La posibilidad de que el bromato cause cáncer ha propiciado que en Los Ángeles, por ejemplo, se agreguen 3 millones de bolas negras de plástico a uno de sus contenedores de agua potable para prevenir que el bromato se forme por medio de procesos fotoquímicos (► **FIGURA 18.23**).



▲ **FIGURA 18.23 Prevención de reacciones fotoquímicas del bromato.** Las bolas negras de plástico agregadas a este contenedor de agua potable, en Los Ángeles, evitan que la luz solar inicie reacciones fotoquímicas y se forme el dañino ion bromato.

Al parecer, no hay alternativas completamente satisfactorias para sustituir la cloración o el uso de ozono; es un asunto en el que se deben evaluar los beneficios contra los riesgos. En este caso, los riesgos de cáncer por THM y sustancias relacionadas en el agua municipal son muy bajos comparados con los riesgos del cólera, el tifo y las enfermedades gastrointestinales provocadas por agua no tratada. Cuando el suministro de agua es más limpio desde el principio, se necesita menos desinfectante y así se reduce el riesgo de los THM. Una vez que se forman los THM, su concentración en el suministro de agua se puede reducir mediante la aereación porque los THM son más volátiles que el agua. De forma alternativa, se pueden eliminar mediante la adsorción sobre el carbón activado u otros adsorbentes.

18.5 QUÍMICA VERDE

El planeta en el que vivimos es, a gran escala, un *sistema cerrado*, uno que intercambia energía pero no materia con su ambiente. Si la humanidad va a prosperar en el futuro, todos los procesos que se lleven a cabo deberían estar en equilibrio con los procesos naturales de la Tierra y los recursos físicos. Esta meta requiere que no se liberen materiales tóxicos al ambiente, que nuestras necesidades se cubran con recursos renovables y que se consuma la menor cantidad de energía posible. Aunque la industria química representa una pequeña parte de la actividad humana, los procesos químicos están incluidos en casi todos los aspectos de la vida moderna. Por lo tanto, la química se encuentra en el corazón de los esfuerzos para cumplir estas metas.

La **química verde** es una iniciativa que promueve el diseño y la aplicación de productos y procesos químicos que sean compatibles con la salud humana y que preserven el ambiente. Los fundadores de la iniciativa desarrollaron un conjunto de 12 principios como guía de trabajo en esta área:

1. **Prevención** Es mejor prevenir la formación de residuos que tratarlos o limpiarlos una vez que se han creado.
2. **Economía del átomo** Los métodos para elaborar compuestos químicos deberían diseñarse para maximizar la incorporación de todos los átomos iniciales en el producto final.

3. **Síntesis de productos químicos menos peligrosos** Siempre que sean prácticos, los métodos de síntesis deberían diseñarse para emplear y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el ambiente.
4. **Diseño de productos químicos más seguros** Los productos químicos deberían diseñarse para minimizar la toxicidad y, sin embargo, mantener su función deseada.
5. **Disolventes y sustancias auxiliares más seguros** El empleo de sustancias auxiliares (por ejemplo, disolventes, agentes de separación, etcétera) deberían eliminarse siempre que sea posible y, si se utilizan, deberían tener un grado mínimo de toxicidad.
6. **Diseño para la eficiencia energética** Deberían reconocerse los requerimientos energéticos de procesos químicos, para así minimizar sus impactos ambiental y económico. Si es posible, las reacciones químicas deberían efectuarse a temperatura y presión ambiente.
7. **Uso de materias primas renovables** La materia prima debería ser renovable siempre que sea práctico desde el punto de vista técnico y económico.
8. **Reducción de derivados** Si es posible, debería minimizarse o eliminarse la innecesaria derivación (formación de compuestos intermedios, modificación temporal de procesos físicos/químicos) porque estas etapas requieren reactivos adicionales que pueden generar desperdicios.
9. **Catálisis** Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) mejoran el producto elaborado en un tiempo dado y con el más bajo costo de energía en comparación con los procesos no catalizados; por lo tanto, son preferibles a las alternativas no catalíticas.
10. **Diseño para la degradación** Los productos químicos deberían diseñarse de tal forma que al final de su función se descompongan en productos de degradación inofensivos y que no perduren en el ambiente.
11. **Análisis en tiempo real en la prevención de la contaminación** Es necesario desarrollar métodos analíticos de manera que, en tiempo real, permitan el monitoreo y control antes de la formación de sustancias peligrosas.
12. **Una química inherentemente más segura en la prevención de accidentes** Los reactivos y disolventes empleados en un proceso químico deberían elegirse para minimizar la posibilidad de accidentes químicos, incluyendo exhalaciones, explosiones e incendios.*



PIÉNSELO UN POCO

Explique cómo una reacción química que utiliza un catalizador es "más verde" (más ecológica) que la misma reacción sin un catalizador.

Para ilustrar cómo funciona la química verde, considere la fabricación del estireno, un bloque estructural muy importante para muchos polímeros, incluidos los empaques de poliestireno expandido para empacar huevo y otros alimentos que se llevan a los restaurantes. La demanda global de estireno representa más de 25 millones de toneladas métricas por año. Por muchos años, el estireno se ha producido mediante un proceso de dos etapas: el benceno y el etileno reaccionan para formar etilbenceno, y después este último se mezcla con vapor a alta temperatura y se pasa sobre un catalizador de óxido de hierro para formar estireno:

$$\text{Benceno} + \underset{\text{Etileno}}{H_2C{=}CH_2} \xrightarrow{\text{Catalizador ácido}} \underset{\text{Etilbenceno}}{C_6H_5CH_2CH_3} \xrightarrow[-H_2]{\text{Catalizador de óxido de hierro}} \underset{\text{Estireno}}{C_6H_5CH{=}CH_2}$$

Este proceso tiene varios inconvenientes. Uno es que tanto el benceno, que se forma a partir del petróleo crudo, como el etileno, formado a partir del gas natural, son materiales iniciales costosos para un producto que debiera ser de bajo costo; otro inconveniente es que el benceno es un conocido carcinógeno. En un reciente procedimiento, que evita algunos de

*Adaptado de P. T. Anastas y J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*. Nueva York: Oxford University Press 1998, p. 30.

estos inconvenientes, el proceso de dos etapas es reemplazado por uno de una etapa, en el cual el tolueno reacciona con metanol a 425 °C mediante un catalizador especial:

$$C_6H_5CH_3 + CH_3OH \xrightarrow[-H_2,\ -H_2O]{\text{Catalizador base}} C_6H_5CH{=}CH_2$$

Tolueno Metanol Estireno

El proceso de una etapa ahorra dinero porque el tolueno y el metanol son menos costosos que el benceno y el etileno, y porque las condiciones de la reacción requieren menos consumo de energía. Los beneficios adicionales son que el metanol se podría producir a partir de biomasa, y que el benceno podría reemplazarse por el tolueno que es menos tóxico. El hidrógeno formado en la reacción se puede reciclar como una fuente de energía. (Este ejemplo demuestra que encontrar el catalizador adecuado fue la clave para descubrir el nuevo proceso).

Considere algunos otros ejemplos en los cuales la química verde funciona para mejorar la calidad del ambiente.

Disolventes supercríticos

Una de las áreas de mayor preocupación en los procesos químicos es el uso de los compuestos orgánicos volátiles, como los disolventes. Por lo general, el disolvente en el cual una reacción se lleva a cabo no se consume en esta, y existen emisiones de disolvente inevitables en la atmósfera, incluso en los procesos controlados con más cuidado. Además, el disolvente podría ser tóxico o descomponerse hasta cierto punto durante la reacción y crear así productos de desecho.

El uso de fluidos supercríticos representa una manera de reemplazar los disolventes convencionales. Recuerde que un fluido supercrítico es un estado inusual de la materia que tiene propiedades tanto de gas como de líquido. (Sección 11.4) El agua y el dióxido de carbono son dos de las opciones más comunes de disolventes fluidos supercríticos. Por ejemplo, un proceso industrial recién desarrollado reemplaza los disolventes de cloroflurocarbono por CO_2 líquido o supercrítico para la producción de politetrafluoroetileno ($[CF_2CF_2]_n$, que se vende como Teflón®). Aunque el CO_2 es un gas de invernadero, no es necesario fabricar más CO_2 para el uso como un disolvente de fluido supercrítico.

Como un ejemplo más, el *para*-xileno se oxida para formar ácido tereftálico, el cual, a la vez, se utiliza para fabricar plástico de tereftalato de polietileno (PET) y fibra de poliéster (Sección 12.8, Tabla 12.5):

$$CH_3{-}C_6H_4{-}CH_3 + 3\,O_2 \xrightarrow[\text{Catalizador}]{190\ °C,\ 20\ atm} HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + 2\,H_2O$$

para-xileno Ácido tereftálico

Este proceso comercial requiere presurización y una temperatura relativamente alta. El oxígeno es el agente oxidante y el ácido acético (CH_3COOH) es el disolvente. Una ruta alternativa emplea agua supercrítica como el disolvente y el peróxido de hidrógeno como el oxidante. Este proceso alternativo tiene diversas ventajas potenciales, particularmente la eliminación del ácido acético como disolvente.



PIÉNSELO UN POCO

Se vio que los niveles de dióxido de carbono crecientes contribuyen al calentamiento global, lo que parece ser algo negativo; pero ahora se menciona que el uso del dióxido de carbono en los procesos industriales es algo positivo para el ambiente. Explique esta aparente contradicción.

Reactivos y procesos más verdes

Ahora se examinarán dos ejemplos más de química verde en acción.

La hidroquinona, $HO–C_6H_4–OH$, es un intermediario común empleado para elaborar polímeros. La ruta industrial estándar de la hidroquinona, utilizada hasta muy recientemente, genera muchos subproductos que se tratan como desechos:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 4\,MnO_2 + 5\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,C_6H_4O_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + 4\,H_2O$$

Desperdicio

Fe, HCl

$$2\,C_6H_4(OH)_2 + FeCl_2$$

Hidroquinona

Empleando los principios de la química verde, los investigadores han mejorado este proceso. El nuevo proceso para producir hidroquinona utiliza un nuevo material inicial. Es posible aislar dos de los productos secundarios de la nueva reacción (que se muestra en verde) y emplearlos para elaborar el nuevo material de inicio.

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH \xrightarrow{\text{Catalizador}} HO-C_6H_4-C(=CH_2)CH_3 + C_6H_5-OH$$

H_2O_2

$$HO-C_6H_4-OH + O=C(CH_3)_2$$

Productos secundarios reciclados para elaborar material de inicio

El nuevo proceso es un ejemplo de "economía del átomo", una frase que significa que un alto porcentaje de los átomos del material inicial finalizan en el producto.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué otras condiciones de reacción podrían cambiarse para hacer más verde la producción de hidroquinona?

Otro ejemplo de la economía del átomo es una reacción en la cual, a temperatura ambiente y en la presencia del catalizador cobre(I), una *azida* orgánica y un *alquino* forman una molécula producto:

$$R_1-N=N^+=N^- + HC\equiv C-R_2 \xrightarrow{\text{Cu(I)}} \text{(triazol con } R_1 \text{ y } R_2)$$

Azida　　Alquino

Informalmente, esta reacción se llama *reacción click*. La producción, real, no solo teórica, es cercana a 100%, y no hay productos secundarios. Dependiendo de los tipos de azida y alquino iniciales, esta eficiente reacción click puede utilizarse para crear una diversidad de valiosas moléculas producto.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son las hibridaciones de los dos átomos C alquinos antes y después de la reacción click?

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO **Conjunción de conceptos**

a) La lluvia ácida no es un riesgo para los lagos en áreas donde la roca es de piedra caliza (carbonato de calcio), capaz de neutralizar el ácido. Sin embargo, ahí donde la roca es granito, no ocurre dicha neutralización. ¿Cómo es que la piedra caliza neutraliza el ácido? ***b***) El agua ácida se puede tratar con sustancias básicas para aumentar el pH, aunque por lo general dicho procedimiento es solo un remedio temporal. Calcule la masa mínima de la cal, CaO, necesaria para ajustar el pH de un lago pequeño ($V = 4 \times 10^9$ L) de 5.0 a 6.5. ¿Por qué podría necesitarse más cal?

SOLUCIÓN

Análisis Es necesario recordar lo que es una reacción de neutralización y calcular la cantidad de sustancia necesaria para efectuar un cierto cambio en el pH.

Estrategia Para el inciso *a*) se necesita pensar de qué manera el ácido pudiera reaccionar con el carbonato de calcio, una reacción que evidentemente no sucede con el ácido y el granito. Para el inciso *b*) es necesario pensar qué reacción es posible entre un ácido y el CaO, y realizar los cálculos estequiométricos. A partir del cambio de pH propuesto, es posible determinar el cambio en la concentración del protón necesaria y después deducir cuánto CaO se requerirá.

Solución

a) El ion carbonato, el cual es el anión de un ácido débil, es básico (Secciones 16.2 y 16.7), por lo que reacciona con el $H^+(ac)$. Si la concentración de $H^+(ac)$ es pequeña, el producto principal es el ion bicarbonato, . Si la concentración de $H^+(ac)$ es alta, se forma H_2CO_3 y se descompone en CO_2 y H_2O. (Sección 4.3)

b) Las concentraciones inicial y final de $H^+(ac)$ en el lago se obtienen a partir de sus valores de pH:

$$[H^+]_{\text{inicial}} = 10^{-5.0} = 1 \times 10^{-5}\,M \quad \text{y} \quad [H^+]_{\text{final}} = 10^{-6.5} = 3 \times 10^{-7}\,M$$

Utilizando el volumen del lago, es posible calcular el número de moles de $H^+(ac)$ en ambos valores de pH:

$$(1 \times 10^{-5}\ \text{mol/L})(4.0 \times 10^9\ \text{L}) = 4 \times 10^4\ \text{mol}$$

$$(3 \times 10^{-7}\ \text{mol/L})(4.0 \times 10^9\ \text{L}) = 1 \times 10^3\ \text{mol}$$

Por lo tanto, el cambio en la cantidad de $H^+(ac)$ es 4×10^4 mol $-$ 1×10^3 mol $\approx 4 \times 10^4$ mol.

Suponga que todo el ácido en el lago está completamente ionizado, de manera que solo es necesario neutralizar el $H^+(ac)$ libre medido por el pH. Se necesita neutralizar al menos esa cantidad de ácido, aunque podría haber mucho más en el lago.

El ion óxido de CaO es muy básico. (Sección 16.5) En la reacción de neutralización, 1 mol de O^{2-} reacciona con 2 moles de H^+ para formar H_2O. Así, 4×10^4 mol de H^+ requieren:

$$(4 \times 10^4\ \text{mol H}^+)\left(\frac{1\ \text{mol CaO}}{2\ \text{mol H}^+}\right)\left(\frac{56.1\ \text{g CaO}}{1\ \text{mol CaO}}\right) = 1 \times 10^6\ \text{g CaO}$$

Esta cantidad es un poco mayor a una tonelada de CaO. Lo anterior no sería muy costoso debido a que el CaO es una base muy barata que se vende a menos de 100 dólares por tonelada si se adquiere en grandes cantidades. Sin embargo, esta cantidad de CaO es la mínima necesaria porque es muy probable que existan ácidos débiles en el agua que también deban ser neutralizados.

Este proceso con cal se ha utilizado para ajustar el pH de algunos lagos pequeños hasta el valor necesario para hacer posible la vida de los peces. El lago de nuestro ejemplo tendría alrededor de 800 m de largo, más o menos la misma anchura y una profundidad promedio de 6.5 m.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

SECCIÓN 18.1 En esta sección se estudiaron las propiedades físicas y químicas de la atmósfera terrestre. Las complejas variaciones de temperatura en la atmósfera dan origen a cuatro regiones, cada una con propiedades características. La más baja de estas regiones, la **troposfera**, se extiende desde la superficie terrestre hasta una altitud de aproximadamente 12 km. Arriba de la troposfera, en orden de altitud creciente, se encuentran la **estratosfera**, la mesosfera y la termosfera. En los límites superiores de la atmósfera, solo las especies químicas más sencillas son capaces de sobrevivir al bombardeo de las partículas altamente energéticas y de la radiación solar. El peso molecular promedio de la atmósfera a grandes alturas es menor que en la superficie terrestre porque los átomos y las moléculas más ligeras se difunden hacia arriba, y también debido a la **fotodisociación**, la cual rompe los enlaces de las moléculas por medio de la absorción de la luz. La absorción de la radiación también origina la formación de iones mediante la **fotoionización**.

SECCIÓN 18.2 El ozono se produce en la atmósfera superior a partir de la reacción del oxígeno atómico con O_2. El ozono se descompone por sí mismo por la absorción de un fotón o por la reacción con una especie activa como el Cl. Los **clorofluorocarbonos** experimentan fotodisociación en la estratosfera, introduciendo cloro atómico, que destruye el ozono de manera catalítica. Una marcada reducción en el nivel de ozono en la atmósfera superior tendría serias consecuencias adversas porque la capa de ozono filtra ciertas longitudes de onda de la luz ultravioleta que no elimina ningún otro componente atmosférico. En la troposfera, la química de los componentes traza de la atmósfera es muy importante. Muchos de estos componentes menores son contaminantes. El dióxido de azufre es uno de los ejemplos más nocivos y persistentes. Se oxida en el aire para formar trióxido de azufre, el cual, al disolverse en agua, forma ácido sulfúrico. Los óxidos de azufre contribuyen de manera importante a la **lluvia ácida**. Un método para prevenir la liberación de SO_2 de las actividades industriales es la reacción de SO_2 con CaO para formar sulfito de calcio ($CaSO_3$).

El **esmog fotoquímico** es una mezcla compleja en la cual los óxidos de nitrógeno y el ozono desempeñan importantes papeles. Los componentes del esmog se generan principalmente en los motores de los automóviles, y su control consiste en gran medida en regular las emisiones que generan los vehículos.

El dióxido de carbono y el vapor de agua son los principales componentes de la atmósfera que absorben en gran medida la radiación infrarroja. Por lo tanto, el CO_2 y el H_2O son esenciales para el mantenimiento de la temperatura de la superficie terrestre. Así, las concentraciones de CO_2 y de los llamados **gases de invernadero** en la atmósfera son importantes para determinar el clima mundial. Debido a la gran combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera aumenta de manera constante.

SECCIÓN 18.3 El agua de la Tierra se encuentra principalmente en los océanos y mares; solo una pequeña fracción es agua dulce. El agua de mar contiene alrededor de 3.5% en masa de sales disueltas y se describe con una **salinidad** (gramos de sales secas por 1 kg de agua de mar) de 35. La densidad y la salinidad del agua de mar varían con la profundidad. Puesto que la mayor parte del agua del mundo se encuentra en los océanos, en algún momento los seres humanos se dirigirán al mar en busca de agua dulce. El ciclo del agua global implica continuos cambios de fase del agua.

SECCIÓN 18.4 El agua dulce contiene muchas sustancias disueltas, incluyendo el oxígeno disuelto, el cual es necesario para los peces y otras especies acuáticas. Se dice que las sustancias que las bacterias se encargan de descomponer son **biodegradables**. Debido a que la oxidación de las sustancias biodegradables por las bacterias aeróbicas consume oxígeno disuelto, a estas sustancias se les llama residuos que demandan oxígeno. La presencia de una cantidad excesiva de desechos que demandan oxígeno en el agua tiende a agotar el oxígeno disuelto, a grado tal que los peces mueran y se produzcan olores desagradables. Los nutrientes de las plantas contribuyen al problema al estimular el crecimiento de plantas que, al morir, se convierten en desechos que demandan oxígeno.

La **desalinización** es la eliminación de las sales disueltas en el agua de mar o del agua salobre para hacerla adecuada para el consumo humano. La desalinización puede realizarse con la destilación o mediante **ósmosis inversa**.

El agua disponible de los recursos de agua dulce podría requerir tratamiento antes de que se pueda utilizar de manera doméstica. Por lo general, las diversas etapas que se incluyen en el tratamiento de aguas municipales incluyen la filtración gruesa, la sedimentación, la filtración en arena, aereación, la esterilización y, en ocasiones, el ablandamiento de agua. El ablandamiento del agua es necesario cuando el agua contiene significativas concentraciones de iones como Mg^{2+} y Ca^{2+}, los cuales reaccionan con el jabón para formar nata de jabón. El agua que contiene tales iones se llama agua dura. En ocasiones se utiliza el proceso de cal-carbonato, el cual implica la adición de CaO y de Na_2CO_3 al agua dura para el ablandamiento a gran escala de las aguas municipales. Por lo general, en las viviendas se emplea el intercambio iónico, un proceso mediante el cual los iones del agua dura se intercambian por iones Na^+.

SECCIÓN 18.5 La iniciativa de la **química verde** promueve el diseño y la aplicación de productos y procesos químicos que sean compatibles con la salud humana y que conserven el ambiente. Las áreas donde los principios de la química verde funcionan para mejorar la calidad del ambiente incluyen las opciones de solventes y reactivos para las reacciones químicas, el desarrollo de procesos alternativos y la mejora de los sistemas y las prácticas existentes.

HABILIDADES CLAVE

- Describir las regiones de la atmósfera terrestre en términos de la forma en que la temperatura varía con la altitud. (Sección 18.1)
- Describir la composición de la atmósfera en términos de los componentes principales en el aire seco al nivel del mar. (Sección 18.1)
- Calcular las concentraciones de los gases en partes por millón (ppm). (Sección 18.1)
- Describir los procesos de fotodisociación y fotoionización y su papel en la atmósfera superior. (Sección 18.1)
- Utilizar las energías de enlace y las energías de ionización para calcular la frecuencia mínima o la longitud de onda máxima necesaria para causar la fotodisociación o fotoionización. (Sección 18.1)
- Explicar la función del ozono en la atmósfera superior. (Sección 18.1)
- Explicar la manera en que los clorofluorocarbonos (CFC) participan en la reducción de la capa de ozono. (Sección 18.2)
- Describir el origen y comportamiento de los óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno como contaminantes del aire, incluyendo la generación de la lluvia ácida y el esmog fotoquímico. (Sección 18.2)

- Describir la forma en que el agua y el dióxido de carbono, presentes en la atmósfera, afectan la temperatura atmosférica mediante el efecto invernadero. (Sección 18.2)
- Describir el ciclo del agua global. (Sección 18.3)
- Explicar el significado de la salinidad del agua y describir el proceso de la ósmosis inversa como un medio de desalinización. (Sección 18.4)
- Listar los principales cationes, aniones y gases que están presentes en las aguas naturales, y describir la relación entre el oxígeno disuelto y la calidad del agua. (Sección 18.4)
- Listar las etapas principales que intervienen en el tratamiento de agua para uso doméstico. (Sección 18.4)
- Describir los principales objetivos de la química verde. (Sección 18.5)
- De ser posible, comparar reacciones y decidir cuál es más verde. (Sección 18.5)

EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

18.1 A 273 K y 1 atm de presión, un mol de un gas ideal ocupa 22.4 L ∞ (Sección 10.4) ***a***) Revisando la figura 18.1, ¿podría predecir si 1 mol de un gas ideal en medio de la estratosfera ocuparía un volumen mayor o menor que 22.4 L? ***b***) Observando la figura 18.1, vemos que la temperatura es menor a 85 km de altitud que a 50 km. ¿Esto significa que un mol de gas ideal ocuparía menos volumen a 85 km que a 50 km? Explique. ***c***) ¿En qué partes de la atmósfera se esperaría que los gases se comportaran más idealmente (ignorando cualquier reacción fotoquímica)? [Sección 18.1]

18.2 Las moléculas en la atmósfera superior tienden a contener enlaces dobles o triples en lugar de enlaces sencillos. Sugiera una explicación. [Sección 18.1]

18.3 La figura muestra las tres regiones más bajas de la atmósfera terrestre. ***a***) Nombre cada una e indique las elevaciones aproximadas donde se definen las fronteras. ***b***) ¿En qué región el ozono es un contaminante? ¿En cuál región se filtra la radiación solar UV? ***c***) ¿En qué región se refleja más fuertemente la radiación infrarroja de la superficie terrestre? ***d***) Una aurora boreal se debe a la excitación de átomos y moléculas en la atmósfera de 55 a 95 km sobre la superficie de la Tierra. ¿Cuáles regiones de la figura están incluidas en una aurora boreal? ***e***) Compare los cambios en las concentraciones relativas de vapor de agua y dióxido de carbono, al ir incrementando la elevación en estas tres regiones.

C

B

A

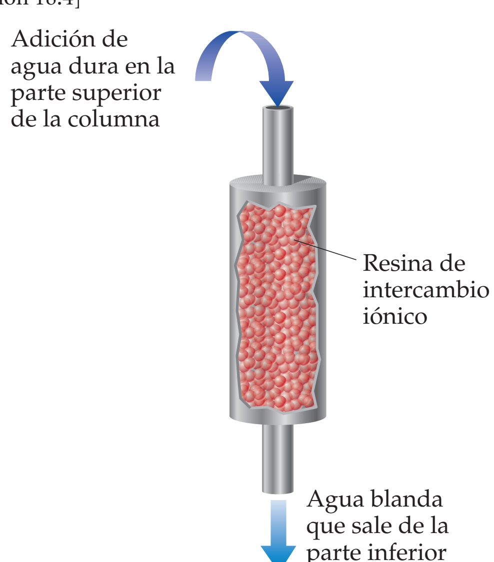
18.4 Usted trabaja con una artista a quien se le ha encargado hacer una escultura para una gran ciudad en el este de Estados Unidos. Ella se pregunta qué material debe utilizar para realizar su escultura, porque escuchó que la lluvia ácida en el este de Estados Unidos podría destruirla con el paso del tiempo. Usted toma muestras de granito, mármol, bronce y otros materiales, y los deja a la intemperie por un largo tiempo en la gran ciudad. Periódicamente revisa su apariencia y mide la masa de las muestras. ***a***) ¿Qué observaciones le ayudarían a concluir que uno (o más) de los materiales se adapta(n) bien para hacer la escultura? ***b***) ¿Qué proceso químico (o procesos) es (son) los más probables responsables de cualquier cambio observado en los materiales? [Sección 18.2]

18.5 ¿De dónde proviene la energía para evaporar una cantidad estimada de 425,000 km^3 de agua que anualmente liberan los océanos? [Sección 18.3]

18.6 Distinga entre agua de mar, agua dulce y agua subterránea. [Sección 18.3]

18.7 ¿Cómo interactúa el dióxido de carbono con el océano mundial? [Sección 18.3]

18.8 La siguiente figura representa una columna de intercambio iónico donde se adiciona agua que contiene iones "duros", como el Ca^{2+}, en la parte superior; de la parte inferior salen iones "blandos", como el Na^+. Explique qué sucede en la columna. [Sección 18.4]



18.9 Describa los objetivos principales de la química verde. [Sección 18.5]

18.10 Un misterio en la ciencia ambiental es el desequilibrio en el "presupuesto del dióxido de carbono". Si se consideran solamente las actividades humanas, los científicos estiman que, cada año, se agregan 1,600 millones de toneladas métricas de CO_2 a la atmósfera debido a la deforestación (las plantas utilizan CO_2, y algunas de ellas liberan más CO_2 en la atmósfera). Otros 5,500 millones de toneladas por año llegan a la atmósfera debido a la quema de combustibles fósiles. Además, se estima que (de nuevo, considerando solo las actividades humanas) la atmósfera en realidad toma aproximadamente 3,300 millones de toneladas de este CO_2 por año, mientras que los océanos toman hasta 2,000 millones de toneladas por año, dejando cerca de 1,800 millones de toneladas de CO_2 por año sin registrar. Se supone que el CO_2 "faltante" lo absorbe la "tierra". ¿Usted qué piensa que esté ocurriendo? [Secciones 18.1 a 18.3]

LA ATMÓSFERA TERRESTRE (sección 18.1)

18.11 ***a*)** ¿Cuál es el criterio principal para la división de la atmósfera en regiones diferentes? ***b*)** Mencione las regiones de la atmósfera, indicando el intervalo de altitud para cada una.

18.12 ***a*)** ¿Cómo se determinan los límites entre las regiones de la atmósfera? ***b*)** Explique por qué la estratosfera, que posee un espesor de más de 20 millas, tiene una masa total más pequeña que la troposfera, que tiene un espesor menor de 10 millas.

18.13 La contaminación del aire en el área metropolitana de la ciudad de México está entre las más graves en el mundo. Su concentración de ozono ha llegado a 441 ppb (0.441 ppm). (Recuerde que 1 ppb = 1 parte por cada 1000 millones). Esta ciudad se encuentra a una altitud de 2240 metros, lo cual significa que su presión atmosférica es de solo 0.67 atm. ***a*)** Calcule la presión parcial del ozono a 441 ppb si la presión atmosférica es de 0.67 atm. ***b*)** ¿Cuántas moléculas de ozono hay en 1.0 L de aire en la ciudad de México? Suponga $T = 25\ °C$.

18.14 A partir de los datos de la tabla 18.1, calcule las presiones parciales del dióxido de carbono y del argón cuando la presión atmosférica total es de 1.05 bar.

18.15 La concentración promedio del monóxido de carbono en el aire en una ciudad de Ohio en 2006 fue de 3.5 ppm. Calcule el número de moléculas de CO en 1.0 L de este aire a una presión de 759 torr y una temperatura de 22 °C.

18.16 ***a*)** A partir de los datos de la tabla 18.1, ¿cuál es la concentración de neón en la atmósfera en ppm? ***b*)** ¿Cuál es la concentración de neón en la atmósfera en moléculas por L, suponiendo una presión atmosférica de 730 torr y una temperatura de 296 K?

18.17 La energía de disociación del enlace carbono-bromo es normalmente de de alrededor de 210 kJ/mol. ***a*)** ¿Cuál es la longitud de onda máxima de los fotones que puede provocar la disociación del enlace C—Br? ***b*)** ¿A qué tipo de radiación electromagnética (ultravioleta, visible o infrarroja) corresponde la longitud de onda calculada en el inciso *a*)?

18.18 En el CF_3Cl la energía de disociación del enlace C—Cl es de 339 kJ/mol. En el CCl_4 la energía de disociación del enlace C—Cl es de 293 kJ/mol. ¿Cuál es el intervalo de longitudes de onda de los fotones que pueden provocar la ruptura del enlace C—Cl en una molécula, pero no en la otra?

18.19 ***a*)** Distinga entre *fotodisociación* y *fotoionización*. ***b*)** Utilice los requerimientos de energía de estos dos procesos para explicar por qué la fotodisociación del oxígeno es más importante que la fotoionización del oxígeno a altitudes menores a 90 km.

18.20 ¿Por qué la fotodisociación de N_2 en la atmósfera es relativamente de poca importancia comparada con la fotodisociación del O_2?

ACTIVIDADES HUMANAS Y LA ATMÓSFERA TERRESTRE (sección 18.2)

18.21 ¿Las reacciones que participan en la destrucción del ozono implican cambios en el estado de oxidación de los átomos de O? Explique su respuesta.

18.22 Explique cómo las reacciones de ozono en la estratosfera son responsables de las temperaturas relativamente calientes de la estratosfera.

18.23 ***a*)** ¿Cuál es la diferencia entre los clorofluorocarbonos y los hidrofluorocarbonos? ***b*)** ¿Por qué los hidrofluorocarbonos son potencialmente menos dañinos para la capa de ozono en comparación con los CFC?

18.24 Represente la estructura de Lewis para el clorofluorocarbono CFC-11, $CFCl_3$. ¿Cuáles son las características químicas de esta sustancia que le permiten reducir de manera eficaz el ozono estratosférico?

18.25 ***a*)** ¿Por qué el flúor presente en los clorofluorocarbonos no es un contribuyente importante en la reducción de la capa de ozono? ***b*)** ¿Cuáles son las formas químicas en las cuales existe el cloro en la estratosfera después de la ruptura del enlace carbono-cloro?

18.26 ¿Se espera que la sustancia $CFBr_3$ sea efectiva en el adelgazamiento de la capa de ozono, suponiendo que está presente en la estratosfera? Explique su respuesta.

18.27 Para cada uno de los siguientes gases, elabore una lista de las fuentes naturales conocidas o posibles: ***a*)** CH_4, ***b*)** SO_2, ***c*)** NO.

18.28 ¿Por qué el agua de lluvia es ácida de manera natural, incluso en ausencia de gases contaminantes como el SO_2?

18.29 ***a*)** Escriba la ecuación química que describe el ataque de la lluvia ácida sobre la piedra caliza, $CaCO_3$. ***b*)** Si se trata una escultura de piedra caliza para formar una capa superficial de sulfato de calcio, ¿ayudará esto a disminuir los efectos de la lluvia ácida? Explique su respuesta.

18.30 La primera etapa en la corrosión del hierro durante la exposición al aire es la oxidación del Fe^{2+}. ***a*)** Escriba una ecuación química balanceada para mostrar la reacción del hierro con oxígeno y protones de la lluvia ácida. ***b*)** ¿Se espera que ocurra el mismo tipo de reacción con una superficie de plata? Explique su respuesta.

18.31 Los combustibles de automóviles basados en alcohol originan la formación de formaldehído (CH_2O) en los gases de escape. El formaldehído experimenta fotodisociación, la cual contribuye al esmog fotoquímico:

$$CH_2O + h\nu \longrightarrow CHO + H$$

La longitud de onda de luz máxima que puede originar esta reacción es de 335 nm. ***a*)** ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra la luz de esta longitud de onda? ***b*)** ¿Cuál es la máxima intensidad de un enlace, en kJ/mol, que puede romperse mediante la absorción de un fotón de luz a 335 nm? ***c*)** Compare su respuesta del inciso *b*) con el valor adecuado de la tabla 8.4. ¿Qué concluye con respecto a la energía del enlace C—H en el formaldehído? ***d*)** Escriba la reacción para la fotodisociación del formaldehído y muestre las estructuras de puntos de Lewis.

18.32 Una reacción importante en la formación de esmog fotoquímico es la fotodisociación de NO_2:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g)$$

La longitud de onda máxima de luz capaz de provocar esta reacción es de 420 nm. ***a***) ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra la luz con esta longitud de onda? ***b***) ¿Cuál es la máxima energía de un enlace, en kJ/mol, que se puede romper mediante la absorción de un fotón de luz a 420 nm? ***c***) Escriba la reacción de fotodisociación y muestre las estructuras de puntos de Lewis.

18.33 Explique por qué el incremento de las concentraciones de CO_2 en la atmósfera afectan la cantidad de energía que libera la Tierra, pero no afectan la cantidad de energía que proviene del Sol.

18.34 ***a***) Con respecto a la absorción de energía radiante, ¿qué distingue a un gas de invernadero de un gas que no lo es? ***b***) El CH_4 es un gas de invernadero, pero el N_2 no lo es. ¿Cómo la estructura molecular del CH_4 podría explicar por qué es un gas de invernadero?

EL AGUA EN LA TIERRA (sección 18.3)

18.35 ¿Cuál es la molaridad del Na^+ en una disolución de NaCl cuya salinidad es 5.6, si la disolución tiene una densidad de 1.03 g/mL?

18.36 El fósforo está presente en el agua de mar con una magnitud de 0.07 ppm en masa. Si el fósforo está presente como fosfato, PO_4^{3-}, calcule la concentración molar que corresponde al fósforo en el agua de mar.

18.37 La entalpía de evaporación del agua es de 40.67 kJ/mol. La luz solar que llega a la superficie terrestre suministra 168 W por metro cuadrado (1 W = 1 watt = 1 J/s). ***a***) Suponiendo que la evaporación del agua solo se deba a la energía proveniente del Sol, calcule cuántos gramos de agua podrían evaporarse de 1.00 metro cuadrado del océano en 12 horas durante el día. ***b***) La capacidad calorífica específica del agua líquida es de 4.184 J/g °C. Si la temperatura inicial de 1.00 metro cuadrado del océano es 26 °C, ¿cuál es su temperatura final después de estar expuesto 12 horas a la luz solar, suponiendo que no hay cambios de fase y que la luz solar penetra uniformemente a una profundidad de 10.0 cm?

[18.38] La entalpía de fusión del agua es de 6.01 kJ/mol. La luz solar que llega a la superficie terrestre aporta 168 W por metro cuadrado (1 W = 1 watt = 1 J/s). ***a***) Suponiendo que el derretimiento del hielo solo se debe a la energía entrante del Sol, determine cuántos gramos de hielo podrían derretirse de 1.00 metro cuadrado de hielo en 12 horas durante el día. ***b***) La capacidad calorífica específica del hielo es de 2.032 J/g °C. Si la temperatura inicial de 1.00 metro cuadrado de hielo es de −5.0 °C, ¿cuál es su temperatura final después de exponerse 12 horas a la luz solar, suponiendo que no hay cambios de fase y que la luz solar penetra uniformemente a una profundidad de 1.00 cm?

18.39 Una primera etapa de recuperación de magnesio del agua de mar es la precipitación de $Mg(OH)_2$ con CaO:

$$Mg^{2+}(ac) + CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + Ca^{2+}(ac)$$

¿Qué cantidad de masa de CaO, en gramos, se necesita para precipitar 1000 lb de $Mg(OH)_2$?

18.40 El oro se encuentra en el agua de mar en niveles muy bajos, aproximadamente 0.05 ppb en masa (recuerde que 1 ppb es 1 parte por cada 1000 millones de partes de disolución). Suponiendo que el oro tiene un precio aproximado de 800 dólares por onza troy, ¿cuántos litros de agua de mar tendría que procesar para obtener 1,000,000 de dólares en oro? Suponga que la densidad del agua de mar es de 1.03 g/mL y que el proceso de recuperación del oro tiene una eficiencia de 50%.

18.41 ***a***) ¿Qué es el *agua subterránea*? ***b***) ¿Qué es un *acuífero*?

18.42 El acuífero Ogallala es el más grande en Estados Unidos, ya que cubre 450,000 km^2 a través de ocho estados, desde Dakota del Sur hasta Texas. Este acuífero suministra 82% del agua potable para la gente que habita en esta región, no obstante que la mayor parte del agua (> 75%) se bombea para irrigación. Los retiros por irrigación son de aproximadamente 18 mil millones de galones por día. ***a***) El acuífero Ogallala podría secarse, de acuerdo con ciertas estimaciones, en 25 años. ¿Cuántos kilómetros cúbicos de agua se retirarían en un periodo de 25 años? ***b***) Explique los procesos que recargarían el acuífero.

ACTIVIDADES HUMANAS Y EL AGUA EN LA TIERRA (sección 18.4)

18.43 Suponga que se desea utilizar la ósmosis inversa para reducir el contenido de sal de agua salobre que contiene una concentración total de sales de 0.22 *M* a un valor de 0.01 *M*, con la finalidad de aprovecharla para el consumo humano. ¿Cuál es la presión mínima necesaria para aplicarla en los permeadores (figura 18.19) para lograr este objetivo, suponiendo que la operación ocurre a 298 K? (*Sugerencia:* Consulte la sección 13.5).

18.44 Suponga que un aparato portátil de ósmosis inversa funciona con agua de mar, cuyas concentraciones de iones componentes aparecen en la tabla 18.5, y que el agua desalinizada que sale tiene una molaridad efectiva de aproximadamente 0.02 *M*. ¿Cuál es la presión mínima que se debe aplicar al bombear manualmente a 297 K para provocar que ocurra una ósmosis inversa? (*Sugerencia:* Consulte la sección 13.5).

18.45 Escriba los productos comunes que se forman cuando un material orgánico que contiene los elementos carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno se descompone ***a***) en condiciones aeróbicas, ***b***) en condiciones anaeróbicas.

18.46 ***a***) Explique por qué la concentración del oxígeno disuelto en agua dulce es un indicador importante de su calidad. ***b***) ¿Cómo se ve afectada la solubilidad del oxígeno en el agua al aumentar la temperatura?

18.47 El anión orgánico

H
$H_3C—(CH_2)_9—C—$ [anillo bencénico] $—SO_3^-$
CH_3

se encuentra en la mayoría de los detergentes. Suponga que el anión experimenta una descomposición aeróbica de la siguiente forma:

$$2\,C_{18}H_{29}SO_3^-(ac) + 51\,O_2(ac) \longrightarrow$$
$$36\,CO_2(ac) + 28\,H_2O(l) + 2\,H^+(ac) + 2\,SO_4^{2-}(ac)$$

¿Cuál es la masa total de O_2 necesaria para biodegradar 10.0 g de esta sustancia?

18.48 La masa diaria promedio de O_2 que se toma de las descargas de drenaje en Estados Unidos es de 59 g por persona. ¿Cuántos litros de agua a 9 ppm de O_2 quedan agotados totalmente de oxígeno en 1 día para una población total de 1,200,000 personas?

18.49 Escriba una ecuación química balanceada para describir la forma en que se eliminan los iones de magnesio en el tratamiento del agua mediante la adición de cal apagada, $Ca(OH)_2$.

18.50 ***a)*** ¿Cuál de las siguientes especies iónicas podrían ser las responsables de la dureza en un suministro de agua: Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Na^+? ***b)*** ¿Cuáles son las propiedades de un ion que determinan si contribuye a la dureza del agua?

18.51 ¿Cuántos moles de $Ca(OH)_2$ y de Na_2CO_3 se deberían agregar para ablandar 1200 L de agua en la cual $[Ca^{2+}] = 5.0 \times 10^{-4}\ M$ y $[HCO_3^-] = 7.0 \times 10^{-4}\ M$?

18.52 La concentración de Ca^{2+} en un suministro de agua particular es de $5.7 \times 10^{-3}\ M$. La concentración del ion bicarbonato, , en la misma agua es igual a $1.7 \times 10^{-3}\ M$. ¿Cuáles son las masas de $Ca(OH)_2$ y Na_2CO_3 que deben agregarse a 5.0×10^7 L de esta agua para reducir el nivel de Ca^{2+} a 20% de su nivel original?

18.53 Con frecuencia el sulfato ferroso ($FeSO_4$) se utiliza como coagulante en la purificación del agua. La sal de hierro(II) se disuelve en el agua para purificarla y luego oxidarla al estado de hierro(III) mediante oxígeno disuelto, al tiempo que se forma $Fe(OH)_3$ gelatinoso, suponiendo que el pH se encuentra aproximadamente sobre 6. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} mediante oxígeno disuelto y para la formación de $Fe(OH)_3(s)$ mediante la reacción de $Fe^{3+}(ac)$ con $HCO_3^-(ac)$.

18.54 ¿Qué propiedades hacen a una sustancia un buen coagulante para la purificación del agua?

18.55 ***a)*** ¿Qué son los *trihalometanos* (THM)? ***b)*** Dibuje las estructuras de Lewis de dos ejemplos de THM.

18.56 Si los trihalometanos se eliminan con facilidad del agua mediante aereación (burbujear con aire), ¿qué implica esto con respecto a la presión de vapor de los THM en comparación con el agua?

QUÍMICA VERDE (sección 18.5)

18.57 Uno de los principios de la química verde establece que es mejor utilizar el menor número de etapas posible en la elaboración de nuevas sustancias químicas. ¿Cómo se relaciona este principio con la eficiencia de energía?

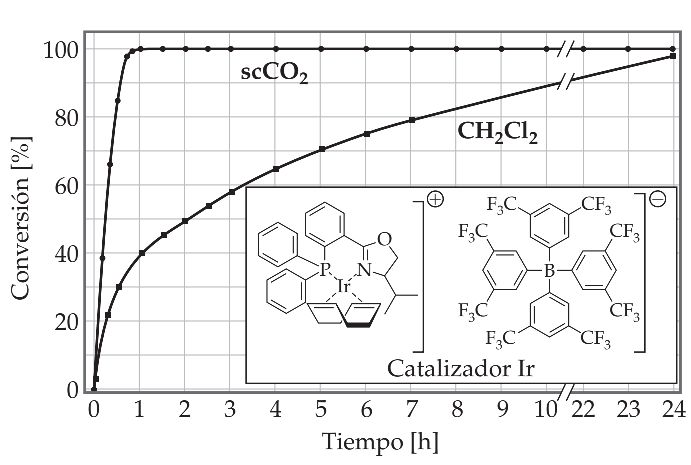
18.58 Explique cómo los catalizadores permiten idear procesos más eficientes en energía.

18.59 Una reacción para convertir cetonas a lactonas, llamada la reacción de Baeyer-Villiger,

Cetona + Ácido 3-cloroperbenzoico ⟶ Lactona + Ácido 3-clorobenzoico

se utiliza en la fabricación de plásticos y productos farmacéuticos. Sin embargo, el ácido 3-cloroperbenzoico es de alguna manera sensible a los choques y propenso a hacer explosión. Además, el ácido 3-clorobenzoico es un producto de desecho. Un proceso alternativo utiliza peróxido de hidrógeno y un catalizador que consta de estaño depositado dentro de un soporte sólido. El catalizador se recupera con facilidad de la mezcla de la reacción. ***a)*** ¿Cuál esperaría que fuera el otro producto de oxidación de la cetona a la lactona por el peróxido de hidrógeno? ***b)*** ¿Cuáles son los principios de la química verde a los se puede hacer referencia mediante el uso del proceso propuesto?

18.60 La reacción que aparece a continuación se realizó con un catalizador de iridio, tanto en un CO_2 supercrítico ($scCO_2$) como en el disolvente clorado CH_2Cl_2. Los datos cinéticos para la reacción en ambos disolventes están representados en la gráfica. ¿Por qué este es un buen ejemplo de una reacción de química verde?



18.61 ¿Cuál opción es más verde en un proceso químico? Explique. ***a)*** El benceno como disolvente o el agua como disolvente. ***b)*** La temperatura de la reacción es 500 K o 1000 K. ***c)*** El cloruro de sodio como producto secundario o el cloroformo ($CHCl_3$) como producto secundario.

18.62 ¿Cuál opción es más verde en un proceso químico? Explique. ***a)*** Una reacción que se efectúa a 350 K durante 12 horas sin catalizador o una que ocurre a 300 K durante 1 hora con un catalizador. ***b)*** Un reactivo para la reacción que se obtiene de la cáscara de mazorca de maíz o uno que se obtiene del petróleo. ***c)*** Un proceso sin productos secundarios o uno en el cual los productos secundarios se reciclan para otro proceso.

EJERCICIOS ADICIONALES

18.63 Uno de sus amigos observó cada uno de los siguientes términos en los artículos de un periódico y le gustaría tener una explicación al respecto: ***a***) lluvia ácida, ***b***) gas de invernadero, ***c***) esmog fotoquímico, ***d***) adelgazamiento de la capa de ozono. Escriba una explicación breve de cada término e identifique una o dos de las sustancias químicas asociadas con cada uno.

18.64 Suponga que en otro planeta la atmósfera consta de 17% de Kr, 38% de CH_4 y 45% de O_2. ¿Cuál es la masa molar promedio en la superficie? ¿Cuál es la masa molar promedio a una altitud a la cual todo el O_2 se fotodisocia?

18.65 Si una molécula promedio de O_3 "vive" solo entre 100 y 200 segundos en la estratosfera antes de disociarse, ¿de qué manera el O_3 puede ofrecer alguna protección contra la radiación ultravioleta?

18.66 Muestre cómo las ecuaciones 18.7 y 18.9 se pueden unir para formar la ecuación 18.10.

18.67 ¿Qué propiedades de los CFC los hacen ideales para distintas aplicaciones comerciales, pero los convierten también un problema de largo plazo para la estratosfera?

18.68 Los *halones* son fluorocarbonos que contienen bromo, como el $CBrF_3$. Se emplean mucho como agentes espumosos para combatir el fuego. Como los CFC, los halones no son nada reactivos y finalmente se dispersan en la estratosfera. ***a***) De acuerdo con los datos de la tabla 8.4, ¿se espera que ocurra la fotodisociación de los átomos de Br en la estratosfera? ***b***) Proponga un mecanismo por medio del cual la presencia de los halones en la estratosfera pudiera conducir a la disminución del ozono estratosférico.

18.69 Se estima que el tiempo de vida de los HFC en la estratosfera es de entre 2 y 7 años. Si los HFC tienen vidas tan largas, ¿por qué se utilizan para reemplazar a los CFC?

[18.70] El *radical hidróxilo*, OH, se forma a bajas altitudes mediante la reacción de átomos de oxígeno excitado con agua:

$$O^*(g) + H_2O(g) \longrightarrow 2\,OH(g)$$

a) Escriba la estructura de Lewis para el radical hidroxilo. (*Sugerencia:* Considere que tiene un electrón no apareado). Una vez producido, el radical hidroxilo es muy reactivo. Explique por qué cada una de las siguientes series de reacciones afecta la contaminación de la troposfera:

b) $OH + NO_2 \longrightarrow HNO_3$

c) $OH + CO + O_2 \longrightarrow CO_2 + OOH$
$OOH + NO \longrightarrow OH + NO_2$

d) $OH + CH_4 \longrightarrow H_2O + CH_3$
$CH_3 + O_2 \longrightarrow OOCH_3$
$OOCH_3 + NO \longrightarrow OCH_3 + NO_2$

e) La concentración de los radicales de hidroxilo en la troposfera es aproximadamente de 2×10^6 radicales por cm^3. Esta estimación se basa en el método llamado espectroscopia de absorción de larga trayectoria (LPAS, por las siglas de *long path absorption spectroscopy*), similar en principio a la ley de Beer que se explicó en el ensayo "Una mirada de cerca" de la página 564, excepto que la longitud de la trayectoria en el LPAS es de 20 km. ¿Por qué la longitud de la trayectoria debe ser mayor?

18.71 Explique, mediante el uso del principio de Le Châtelier, por qué la constante de equilibrio para la formación de NO a partir de N_2 y O_2 aumenta al incrementarse la temperatura, mientras que la constante de equilibrio para la formación de NO_2 a partir de NO y O_2 disminuye al aumentar la temperatura.

18.72 El gas natural consta primordialmente de metano, $CH_4(g)$. ***a***) Escriba la ecuación química balanceada para la combustión completa del metano para producir $CO_2(g)$ como único producto que contiene carbono. ***b***) Escriba un ecuación química balanceada para la combustión incompleta del metano para producir $CO(g)$ como único producto que contiene carbono. ***c***) A 25 °C y 1.0 atm de presión, ¿cuál es la cantidad mínima de aire seco necesaria para la combustión completa de 1.0 L de $CH_4(g)$ a $CO_2(g)$?

18.73 Una de las posibles consecuencias del calentamiento global es el aumento de la temperatura del agua en los océanos. Los océanos sirven para "hundir" el CO_2 al disolver grandes cantidades de él. ***a***) ¿Cómo se vería afectada la solubilidad del CO_2 en los océanos con el aumento de la temperatura del agua? ***b***) Explique las implicaciones de su respuesta al inciso *a*) para el problema del calentamiento global.

18.74 La cantidad de energía solar que incide en la Tierra promedia 168 watts por metro cuadrado. La cantidad de energía que irradia la superficie de la Tierra tiene en promedio 390 watts por metro cuadrado. Al comparar estos números, uno podría esperar que el planeta se enfriara demasiado rápido; sin embargo, no lo hace. ¿Por qué no?

18.75 La energía solar que incide sobre la Tierra diariamente tiene un promedio de 168 watts por metro cuadrado. La demanda máxima de energía eléctrica en la ciudad de Nueva York es de 12,000 megawatts. Al considerar que la tecnología actual para la conversión de energía solar tiene una eficiencia solo de 10%, ¿cuál es el área mínima, en metros cuadrados, en la que se debe captar la luz solar para suministrar esta energía máxima? (Para comparación, el área total de la ciudad es de 830 km^2).

18.76 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para cada una de las siguientes reacciones: ***a***) La molécula de óxido nítrico experimenta fotodisociación en la atmósfera superior. ***b***) La molécula de óxido nítrico experimenta fotoionización en la atmósfera superior. ***c***) El óxido nítrico experimenta oxidación por ozono en la estratosfera. ***d***) El dióxido de nitrógeno se disuelve en agua para formar ácido nítrico y óxido nítrico.

18.77 ***a***) Explique por qué el $Mg(OH)_2$ se precipita cuando se agrega el ion CO_3^{2-} a una disolución que contiene Mg^{2+}. ***b***) ¿Se precipitará $Mg(OH)_2$ al agregar 4.0 g de Na_2CO_3 a 1.00 L de una disolución que contiene 125 ppm de Mg^{2+}?

[18.78] Recientemente se ha señalado que podrían aumentar las cantidades de NO en la troposfera comparadas con el pasado debido al extenso uso de los compuestos que contienen nitrógeno en los fertilizantes. Suponiendo que el NO puede en algún momento difundirse en la estratosfera, ¿cómo podría afectar las condiciones de vida en la Tierra? Empleando el índice de este libro, busque la química de los óxidos de nitrógeno. ¿Qué trayectorias químicas podría seguir el NO en la troposfera?

[18.79] Al momento de escribir este libro, los estándares de la EPA limitaron los niveles de ozono atmosférico en ambientes urbanos a 84 ppb (recuerde que 1 ppb es 1 parte por cada 1000 millones). ¿Cuántos moles de ozono existirían en el aire por arriba del condado de Los Ángeles (un área de aproximadamente 4000 millas cuadradas; considere una altura de 10 m sobre el suelo) si el ozono tuviera esta concentración?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

18.80 En Estados Unidos, la concentración promedio estimada de NO_2 en el aire durante 2006 fue de 0.016 ppm. ***a***) Calcule la presión parcial de NO_2 en una muestra de este aire cuando la presión atmosférica es de 755 torr (99.1 kPa). ***b***) ¿Cuántas moléculas de NO_2 están presentes en estas condiciones a 20 °C en un cuarto que mide $15 \times 14 \times 8$ ft?

[18.81] En 1986 una planta de energía eléctrica en Taylorsville, Georgia, quemó 8,376,726 toneladas de carbón, un récord nacional en ese entonces. ***a***) Suponiendo que el carbón era 83% de carbono y 2.5% de azufre y que la combustión fue completa, calcule el número de toneladas de dióxido de carbono y de dióxido de azufre producido por la planta durante el año. ***b***) Si 55% del SO_2 se pudiera eliminar por la reacción con CaO pulverizado para formar $CaSO_3$, ¿cuántas toneladas de $CaSO_3$ se producirían?

18.82 El suministro de agua para una ciudad del medio oeste de Estados Unidos contiene las siguientes impurezas: arena gruesa, partículas finamente divididas, ion nitrato, trihalometanos, fósforo disuelto en la forma de fosfatos, cepas bacterianas potencialmente nocivas, sustancias orgánicas disueltas. ¿Cuál de los procesos o agentes siguientes, si acaso, es efectivo para eliminar cada una de estas impurezas: filtración de arena gruesa, filtración con carbono activado, aereación, ozonización, precipitación con hidróxido de aluminio?

18.83 Una impureza en agua tiene un coeficiente de extinción de $3.45 \times 10^3\ M^{-1}\ cm^{-1}$ a 280 nm, su máxima absorción ("Una mirada de cerca", página 564). Debajo de 50 ppb (1 ppb = 1 parte por cada 1000 millones), la impureza no es un problema para la salud humana. Como la mayoría de los espectrómetros no logran detectar absorbancias menores que 0.0001 con buena confiabilidad, ¿la medición de la absorbancia del agua en 280 nm es una buena manera de detectar concentraciones de la impureza arriba del umbral 50 ppb?

18.84 La concentración de H_2O en la estratosfera es de aproximadamente 5 ppm. Experimenta fotodisociación de acuerdo con:

$$H_2O(g) \longrightarrow H(g) + OH(g)$$

a) Escriba las estructuras de puntos de Lewis tanto para reactivos como para productos.

b) Mediante el uso de la tabla 8.4, calcule la longitud de onda necesaria para provocar esta disociación.

c) El radical hidroxilo, OH, puede reaccionar con ozono, dando las siguientes reacciones:

$$OH(g) + O_3(g) \longrightarrow HO_2(g) + O_2(g)$$
$$HO_2(g) + O(g) \longrightarrow OH(g) + O_2(g)$$

¿Qué reacción general resulta de estas dos reacciones elementales? ¿Cuál es el catalizador en la reacción general? Explique su respuesta.

18.85 La biorremediación es el proceso mediante el cual las bacterias reparan su ambiente en respuesta, por ejemplo, a un derrame de petróleo. La eficiencia de las bacterias para "ingerir" hidrocarburos depende de la cantidad de oxígeno en el sistema, pH, temperatura y muchos otros factores. En ciertos derrames de petróleo, los hidrocarburos del petróleo desaparecen con una constante de rapidez de primer orden igual a $2 \times 10^{-6}\ s^{-1}$. ¿Cuántos días tomará para que los hidrocarburos disminuyan a 10% de su valor inicial?

18.86 Las entalpías de formación estándar de ClO y ClO_2 son de 101 y 102 kJ/mol, respectivamente. Utilizando estos datos y los datos termodinámicos del apéndice C, calcule el cambio de entalpía general para cada etapa en el siguiente ciclo catalítico:

$$ClO(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO_2(g) + O_2(g)$$
$$ClO_2(g) + O(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g)$$

¿Cuál es el cambio de entalpía para la reacción general que resulta de estas dos etapas?

18.87 La razón principal por la que la destilación es un método costoso para la purificación del agua es la cantidad de energía necesaria para calentar y vaporizar el agua. ***a***) Considerando la densidad, el calor específico y el calor de vaporización del agua que aparecen en el apéndice B, calcule la cantidad de energía necesaria para vaporizar 1.00 gal de agua a una temperatura inicial de 20 °C. ***b***) Si la energía se suministra mediante electricidad a un costo de $0.085/kWh, determine su costo. ***c***) Si el agua destilada se vende en una tienda de comestibles a $1.26 por galón, ¿qué porcentaje del precio de venta se representa mediante el costo de la energía?

[18.88] Una reacción que contribuye al adelgazamiento de la capa de ozono en la estratosfera es la reacción directa entre los átomos de oxígeno con el ozono:

$$O(g) + O_3(g) \longrightarrow 2\,O_2(g)$$

A 298 K la constante de velocidad para esta reacción es igual a $4.8 \times 10^5\ M^{-1}s^{-1}$. ***a***) Con base en las unidades de la constante de velocidad, escriba la probable ley de velocidad para esta reacción. ***b***) ¿Esperaría que esta reacción ocurra mediante un solo proceso elemental? Explique por qué. ***c***) De acuerdo con la magnitud de la constante de velocidad, ¿esperaría que la energía de activación de esta reacción sea grande o pequeña? Explique su respuesta. ***d***) Utilice los valores de ΔH_f° del apéndice C para estimar el cambio de entalpía de esta reacción. ¿Esta reacción elevará o disminuirá la temperatura de la estratosfera?

18.89 El dióxido de nitrógeno (NO_2) es la única especie gaseosa importante en la atmósfera inferior que absorbe luz visible. ***a***) Escriba las estructuras de Lewis para el NO_2. ***b***) ¿Cómo explica esta estructura el hecho de que el NO_2 se dimeriza para formar N_2O_4? De acuerdo con lo que investigue en el libro con respecto a esta reacción de dimerización, ¿esperaría encontrar el NO_2 que se forma en un ambiente urbano en la forma de dímero? Explique. ***c***) ¿Qué productos esperaría obtener, si acaso, de las reacciones de NO_2 con CO? ***d***) ¿Esperaría que el NO_2 generado en un ambiente urbano migre a la estratosfera? Explique.

18.90 Se recolectaron los siguientes datos para la destrucción de O_3 mediante H ($O_3 + H \longrightarrow O_2 + OH$) a muy bajas concentraciones:

Experimento	$[O_3]$ (M)	[H] (M)	Velocidad inicial (M/s)
1	5.17×10^{-33}	3.22×10^{-26}	1.88×10^{-14}
2	2.59×10^{-33}	3.25×10^{-26}	9.44×10^{-15}
3	5.19×10^{-33}	6.46×10^{-26}	3.77×10^{-14}

a) Escriba la ley de velocidad para esta reacción.

b) Calcule la constante de velocidad.

18.91 La degradación de CF_3CH_2F (un HFC) mediante radicales OH en la troposfera es de primer orden en cada reactivo y

tiene una constante de velocidad $K = 1.6 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$ a 4 °C. Si las concentraciones troposféricas de OH y CF_3CH_2F son de 8.1×10^5 y 6.3×10^8 moléculas por cm^3, respectivamente, ¿cuál es la rapidez de reacción a esta temperatura en M/s?

[**18.92**] La constante de la ley de Henry para el CO_2 en agua a 25 °C es de $3.1 \times 10^{-2}\ M\ atm^{-1}$. ***a***) ¿Cuál es la solubilidad del CO_2 en agua a esta temperatura si la disolución está en contacto con el aire a presión atmosférica normal? ***b***) Suponga que todo este CO_2 está en la forma de H_2CO_3, producido mediante la reacción entre CO_2 y H_2O:

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_2CO_3(ac)$$

¿Cuál es el pH de esta disolución?

[**18.93**] Si el pH de 1.0 in de lluvia sobre 1500 mi^2 es de 3.5, ¿cuántos kilogramos de H_2SO_4 están presentes, suponiendo que es el único ácido que contribuye al pH?

18.94 La precipitación de $Al(OH)_3$ ($k_{ps} = 1.3 \times 10^{-33}$) en ocasiones se utiliza para purificar el agua. ***a***) Estime el pH con el que comenzará la precipitación de $Al(OH)_3$ si se agregan 5.0 lb de $Al_2(SO_4)_3$ a 2000 gal de agua. ***b***) ¿Aproximadamente cuántas libras de CaO se deben agregar al agua para lograr este pH?

18.95 El valioso polímero poliuretano se elabora mediante una reacción de condensación de alcoholes (ROH) con compuestos que contienen un grupo isocianato (RNCO). Dos reacciones que pueden generar un uretano monómero se muestran aquí:

i.

$$RNH_2 + CO_2 \longrightarrow R{-}N{=}C{=}O + 2\,H_2O$$

$$R{-}N{=}C{=}O + R'OH \longrightarrow R{-}N(H){-}C({=}O){-}OR'$$

ii.

$$RNH_2 + Cl{-}C({=}O){-}Cl \longrightarrow R{-}N{=}C{=}O + 2\,HCl$$

$$R{-}N{=}C{=}O + R'OH \longrightarrow R{-}N(H){-}C({=}O){-}OR'$$

a) ¿Cuál proceso, i o ii, es más verde? Explique.

b) ¿Qué son la hibridación y la geometría de los átomos de carbono en cada compuesto que contiene C en cada reacción?

c) Si se quiere promover la formación del isocianato intermediario en cada reacción, ¿qué podría hacerse utilizando el principio de Le Châtelier?

[**18.96**] El pH de una gota de agua de lluvia es 5.6. ***a***) Suponiendo que las principales especies en la gota son $H_2CO_3(ac)$, $HCO_3^-(ac)$ y $CO_3^{2-}(ac)$, calcule las concentraciones de estas especies en la gota, suponiendo que la concentración del carbonato total es $1.0 \times 10^{-5}\ M$. Los valores apropiados de K_a están en la tabla 16.3. ***b***) ¿Qué experimentos podrían realizarse para someter a prueba la hipótesis de que la lluvia también tiene especies con contenido de azufre que contribuyen a su pH? Suponga que para la prueba se tiene una amplia muestra de lluvia.

A CONTINUACIÓN...

19.1 PROCESOS ESPONTÁNEOS

Aprenderemos que los cambios que ocurren en la naturaleza tienen un carácter direccional. Estos ocurren *espontáneamente* en una dirección, pero no en la dirección inversa.

19.2 ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

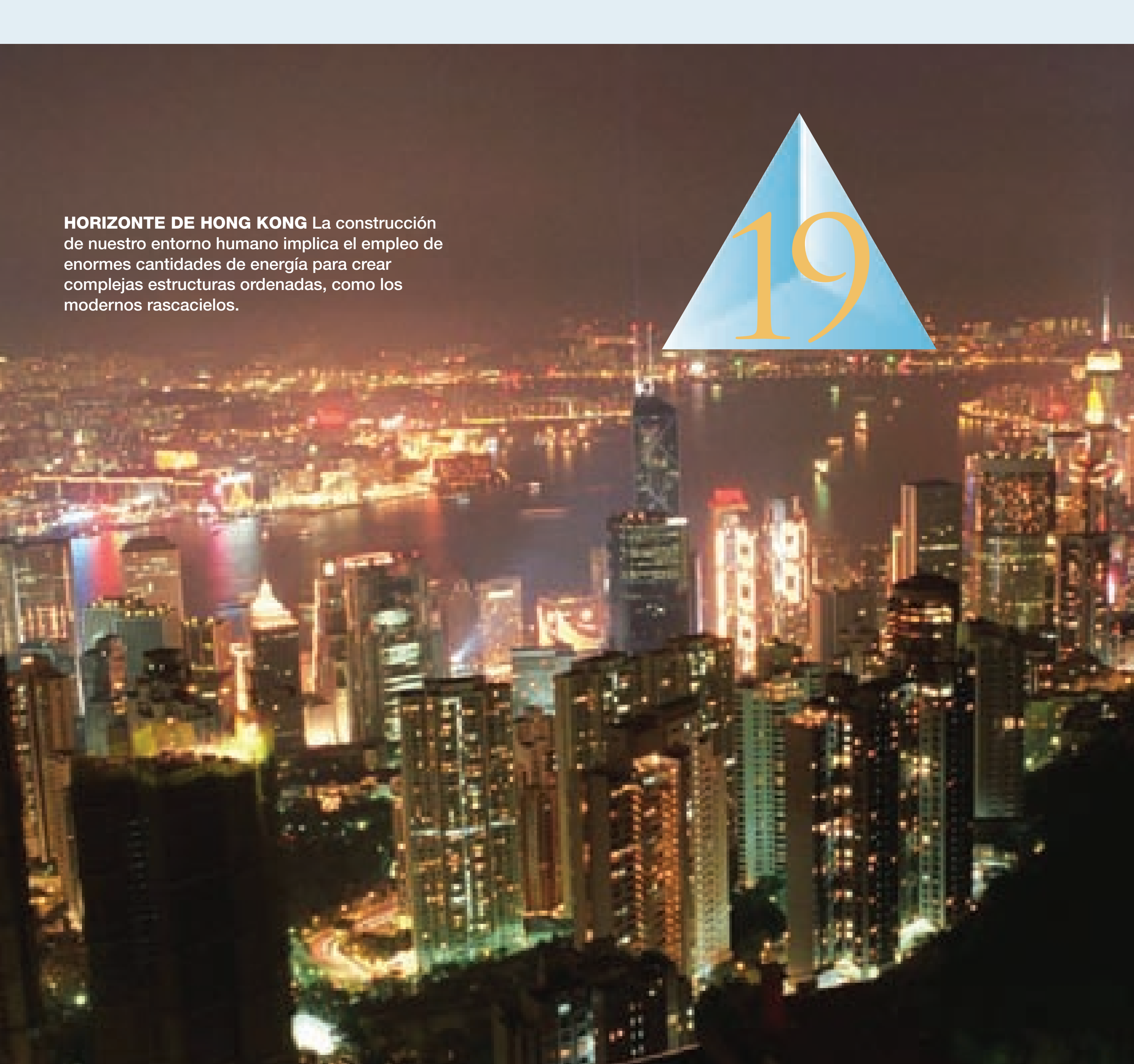
Se explicará la *entropía*, una función de estado importante que se utiliza para determinar si un proceso es espontáneo. La *segunda ley de la termodinámica* indica que, en cualquier proceso espontáneo, la entropía del universo (el sistema más su entorno) aumenta.

19.3 INTERPRETACIÓN MOLECULAR DE LA ENTROPÍA

A nivel molecular, la entropía de un sistema está relacionada con el número de *microestados* accesibles. La entropía del sistema aumenta conforme se incrementa la aleatoriedad del sistema. La *tercera ley de la termodinámica* establece que, a 0 K, la entropía de un sólido cristalino perfecto es cero.

19.4 CAMBIOS DE ENTROPÍA EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

A partir de las *entropías molares estándar* tabuladas, es posible calcular los cambios de entropía estándar para sistemas que experimentan una reacción.



HORIZONTE DE HONG KONG La construcción de nuestro entorno humano implica el empleo de enormes cantidades de energía para crear complejas estructuras ordenadas, como los modernos rascacielos.

19.5 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS
Estudiaremos otra función de estado, la *energía libre* (o *energía libre de Gibbs*), la cual está relacionada con cuán alejado se encuentra un sistema del equilibrio. El cambio de energía libre mide la cantidad máxima de trabajo útil que puede obtenerse de un proceso e indica la dirección en la cual una reacción química es espontánea.

19.6 ENERGÍA LIBRE Y TEMPERATURA
Se considera cómo la relación entre el cambio de energía libre, el cambio de entalpía y el cambio de entropía ayuda a comprender cómo la temperatura afecta la espontaneidad de un proceso.

19.7 ENERGÍA LIBRE Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO
Por último, veremos cómo el cambio de energía libre estándar de una reacción química se puede utilizar para calcular la constante de equilibrio de la reacción.

TERMODINÁMICA QUÍMICA

LA HUMANIDAD HA APRENDIDO A UTILIZAR los recursos de la Tierra para crear impresionantes estructuras altamente ordenadas, como en el bello horizonte de la fotografía de inicio del capítulo. Nuestra sociedad moderna depende fuertemente del diseño de reacciones químicas que producen sustancias útiles y específicas a partir de materiales naturales y sintéticos. Dos de las preguntas más importantes que se plantean los químicos cuando diseñan y utilizan reacciones químicas son "¿qué tan rápida es la reacción?", y "¿qué tanto avanza?". La primera pregunta se aborda mediante el estudio de la cinética química, que se estudió en el capítulo 14. La segunda pregunta involucra a la constante de equilibrio, considerada en el capítulo 15. Se revisará brevemente cómo se relacionan estos dos conceptos.

En el capítulo 14 se aprendió que la velocidad de cualquier reacción química está controlada en gran medida por un factor relacionado con la energía, es decir, la energía de activación de la reacción. ∞ (Sección 14.5) En general, a menor energía de activación, la reacción procede más rápido. En el capítulo 15 se vio que el equilibrio químico se alcanza cuando una reacción dada y su inversa ocurren a la misma velocidad. ∞ (Sección 15.1)

Como las velocidades de reacción están muy relacionadas con la energía, es lógico que el equilibrio también dependa de cierta manera de la energía. En este capítulo se explora la conexión entre la energía y el alcance de una reacción. Para hacerlo, se requiere ahondar en la *termodinámica química*, el área de la química que trata con las relaciones de energía.

En el capítulo 5 se encontró por primera vez el tema de la termodinámica, donde se discutió la naturaleza de la energía, la primera ley de la termodinámica y el concepto de entalpía. Recuerde que, para cualquier sistema, el cambio de entalpía es el calor transferido entre el sistema y su entorno durante un proceso a presión constante. (Sección 5.3)

En el recuadro “Estrategias en química”, sección 5.4, se enfatizó que el cambio de entalpía que resulta durante una reacción es una guía importante sobre la evolución de la reacción. Ahora se verá que las reacciones involucran no solo cambios de entalpía, sino también cambios de *entropía*, otra importante cantidad termodinámica. Nuestra explicación de entropía conducirá hacia la segunda ley de la termodinámica, que ayuda a comprender por qué los cambios físicos y químicos tienden a favorecer una dirección en lugar de otra. Por ejemplo, se deja caer un ladrillo y este llega al suelo. No se espera que el ladrillo se eleve espontáneamente del suelo hacia nuestra mano. Al encender una vela, esta se consume. No es de esperarse que la vela medio consumida se regenere por sí misma espontáneamente, aun cuando se conserven todos los gases producidos cuando se quemó. La termodinámica ayuda a comprender el significado de este carácter direccional de los procesos, ya sean exotérmicos o endotérmicos.

19.1 PROCESOS ESPONTÁNEOS

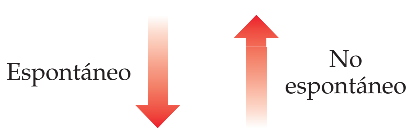
La primera ley de la termodinámica establece que *la energía se conserva*. (Sección 5.2) En otras palabras, la energía no se crea ni se destruye en cualquier proceso, ya sea durante la caída de un ladrillo, la combustión de una vela o la fusión de un cubo de hielo. La energía puede transferirse entre un sistema y su entorno, o convertirse de una forma a otra, pero la energía total del universo permanece constante. Matemáticamente, esta ley se expresa como $\Delta E = q + w$, donde ΔE es el cambio en la energía interna de un sistema, q es el calor absorbido (o liberado) por el sistema de (o hacia) su entorno, y w es el trabajo que realiza el entorno sobre el sistema, o este sobre el entorno. Recuerde que $q > 0$ significa que el sistema absorbe calor de su entorno, y $w > 0$ indica que el entorno realiza trabajo sobre el sistema.



IMAGINE

¿Durante este proceso cambia la energía potencial de los huevos?







▲ FIGURA 19.1 ¡Un proceso espontáneo!

La primera ley ayuda a realizar el balance, por así decirlo, del calor transferido entre un sistema y su entorno, y el trabajo realizado por o sobre un sistema. Sin embargo, como la energía se conserva, no puede emplearse simplemente el valor de ΔE para determinar si la ocurrencia de un proceso se ve favorecida, ya que cualquier cosa que se haga para reducir la energía del sistema eleva la energía del entorno, y viceversa. Sin duda, la experiencia indica que ciertos procesos *siempre* ocurren, aunque se conserve la energía del universo. Por ejemplo, el agua colocada en un congelador se convierte en hielo, y si se toca un objeto caliente, el calor se transfiere a la mano. La primera ley garantiza que la energía se conserva en estos procesos, y estos ocurren sin intervención del exterior; se dice que son *espontáneos*. Un **proceso espontáneo** es aquel que ocurre por sí mismo, sin ayuda externa alguna.

Un proceso espontáneo solo ocurre en una dirección, y el inverso de cualquier proceso espontáneo es siempre *no espontáneo*. Por ejemplo, si un huevo se deja caer sobre una superficie dura, se rompe por el impacto (◀ **FIGURA 19.1**). Ahora, imagine que observa un video donde un huevo roto se eleva del suelo, se reconstruye a sí mismo y finaliza en la mano de alguien. Se podría concluir que el video está corriendo en sentido inverso porque se sabe que ¡los huevos rotos no se elevan mágicamente para reconstruirse por sí mismos! La caída y el rompimiento de un huevo son espontáneos. El proceso inverso es no espontáneo, aunque la energía se conserva en ambos procesos.

Existen otros procesos espontáneos y no espontáneos relacionados directamente con nuestro estudio de la química. Por ejemplo, un gas se expande espontáneamente en el vacío (▶ **FIGURA 19.2**), pero el proceso inverso, en el cual el gas retorna completamente a uno de los matraces, no sucede. En otras palabras, la expansión del gas es espontánea, pero el proceso inverso no lo es. En general, *los procesos que son espontáneos en una dirección, no lo son en la dirección opuesta*.

Las condiciones experimentales, como la temperatura y la presión, con frecuencia son importantes para determinar si un proceso es espontáneo. Estamos familiarizados con situaciones en las cuales el proceso directo es espontáneo a una temperatura, pero el proceso inverso es espontáneo a una temperatura diferente. Por ejemplo, considere la fusión del hielo. Cuando la temperatura del entorno está por arriba de los 0 °C a presión atmosférica, el hielo se funde de manera espontánea, y el proceso inverso, el agua líquida que se vuelve hielo, no es espontáneo. Sin embargo, cuando el entorno está por debajo de los 0 °C, lo contrario sí

sucede, el agua líquida se convierte en hielo espontáneamente, pero el proceso inverso *no* es espontáneo (▼ **FIGURA 19.3**).

A una $T = 0$ °C, el punto de fusión normal del agua, ¿qué ocurre cuando el matraz de la figura 19.3 contiene tanto agua líquida como hielo? En el punto de fusión normal de una sustancia, las fases sólida y líquida están en equilibrio. (Sección 11.6) A esta temperatura, las dos fases se interconvierten a la misma velocidad y no hay una dirección preferida para el proceso.

Es importante destacar que el hecho de que un proceso sea espontáneo no necesariamente significa que ocurrirá a una velocidad observable. Una reacción química es espontánea si ocurre por sí misma, sin importar su velocidad. Una reacción espontánea puede ser muy rápida, como en el caso de una neutralización ácido-base, o muy lenta, como en la corrosión del hierro. La termodinámica indica la *dirección* y el *grado de avance* de una reacción, pero no indica nada sobre la *velocidad* de esta.

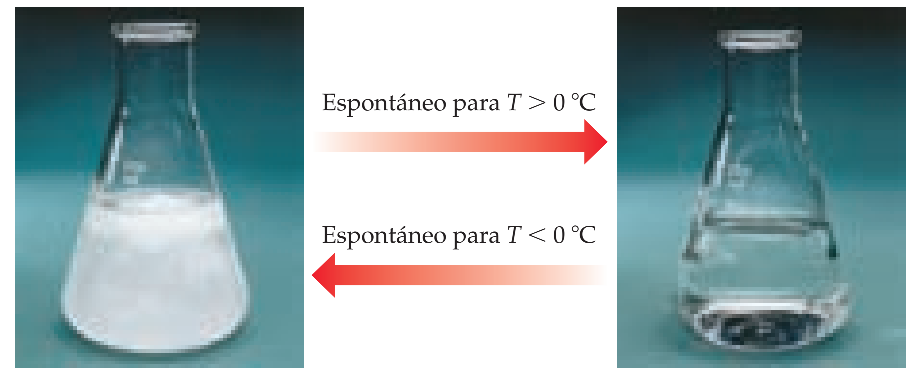
PIÉNSELO UN POCO

Si un proceso es no espontáneo, ¿significa que el proceso no puede ocurrir en ninguna circunstancia?



IMAGINE

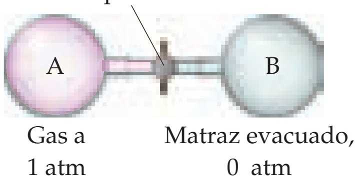
¿En qué dirección este proceso es exotérmico?

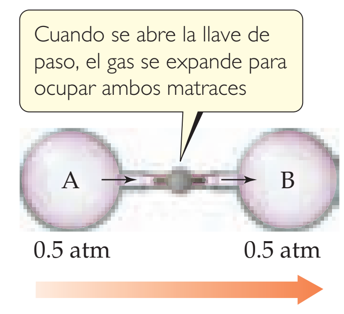


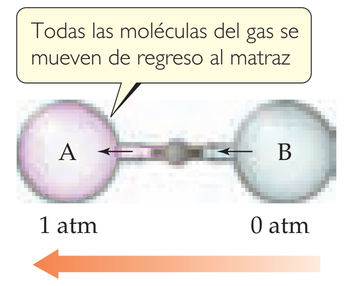
▲ **FIGURA 19.3 La espontaneidad puede depender de la temperatura.** A una $T > 0$ °C, el hielo se funde espontáneamente y se transforma en agua líquida. A una $T < 0$ °C, el proceso inverso, el agua que se congela y se transforma en hielo, es espontáneo. A $T = 0$ °C los dos estados están en equilibrio.

IMAGINE

Si el matraz B fuera más pequeño que el matraz A, la presión final, después de abrir la llave de paso, ¿sería mayor que, igual a o menor que 0.5 atm?







▲ **FIGURA 19.2 La expansión de un gas ideal en un espacio donde se ha hecho vacío es un proceso espontáneo.** El proceso inverso (todas las moléculas del gas inicialmente distribuidas uniformemente en dos matraces se mueven hacia un matraz) es no espontáneo.

EJERCICIO RESUELTO 19.1 Identificación de los procesos espontáneos

Prediga si los siguientes procesos son espontáneos en la forma como se describen, espontáneos en el sentido inverso o están en equilibrio: ***a***) Cuando una pieza de metal calentada a 150 °C se introduce en agua a 40 °C, el agua se calienta más. ***b***) El agua a temperatura ambiente se descompone en $H_2(g)$ y $O_2(g)$. ***c***) El vapor de benceno, $C_6H_6(g)$, a una presión de 1 atm se condensa y forma benceno líquido en el punto de ebullición normal del benceno, 80.1 °C.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide juzgar si cada proceso es espontáneo en la dirección indicada, en la dirección inversa o en ninguna dirección.

Estrategia Debe pensarse si cada proceso es congruente con nuestra experiencia sobre la dirección natural de los eventos, o si se espera que ocurra el proceso inverso.

Solución

a) Este proceso es espontáneo. Siempre que dos objetos con temperaturas distintas entran en contacto, el calor se transfiere del objeto más caliente al más frío. (Sección 5.1) Así, el calor se transfiere del metal caliente al agua fría. La temperatura final, después de que el metal y el agua alcanzan la misma temperatura (equilibrio térmico), estará en algún punto entre las

temperaturas iniciales del metal y del agua. ***b***) La experiencia indica que este proceso es no espontáneo. ¡Nunca se ha visto que los gases hidrógeno y oxígeno burbujeen en forma espontánea fuera del agua! En cambio, el proceso *inverso*, la reacción de H_2 y O_2 para formar H_2O, es espontánea. ***c***) El punto de ebullición normal es la temperatura a la que un vapor a 1 atm está en equilibrio con su líquido. Entonces, esta es una situación de equilibrio. Si la temperatura estuviera por debajo de los 80.1 °C, la condensación sería espontánea.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Bajo 1 atm de presión, el $CO_2(s)$ sublima a −78 °C. ¿Es este un proceso espontáneo a −100 °C y 1 atm de presión?

Respuesta: No, el proceso inverso es espontáneo a esta temperatura

Búsqueda de un criterio de espontaneidad

Una canica que rueda hacia abajo por una pendiente o un ladrillo que cae de su mano pierden energía potencial. La pérdida de alguna forma de energía es una característica común de un cambio espontáneo en los sistemas mecánicos. Durante la década de 1870, Marcellin Bertholet (1827-1907), un famoso químico, sugirió que la dirección de los cambios espontáneos en los sistemas químicos estaba determinada por la pérdida de energía. Propuso que todos los cambios físicos y químicos espontáneos eran exotérmicos. Sin embargo, existen varias excepciones a esta generalización. Por ejemplo, la fusión del hielo a temperatura ambiente es espontánea y endotérmica. De manera similar, muchos procesos espontáneos de disolución, como la disolución de NH_4NO_3, son endotérmicos, como se vio en la sección 13.1. Se concluye que aunque la mayoría de las reacciones espontáneas son exotérmicas, hay otras espontáneas que son endotérmicas. Resulta claro que algún otro factor debe influir en la determinación de la dirección natural de los procesos.

Para comprender por qué ciertos procesos son espontáneos, deben considerarse con más detalle las formas en las cuales el estado de un sistema puede cambiar. Recuerde de la sección 5.2 que cantidades como la temperatura, la energía interna y la entalpía son *funciones de estado*, esto es, propiedades que definen un estado y que no dependen de cómo se llega a este. El calor transferido entre un sistema y su entorno, q, y el trabajo realizado por o sobre el sistema, w, *no* son funciones de estado; sus valores dependen de la trayectoria específica recorrida de un estado a otro. Una clave para comprender la espontaneidad es entender las diferencias en las trayectorias entre estados.

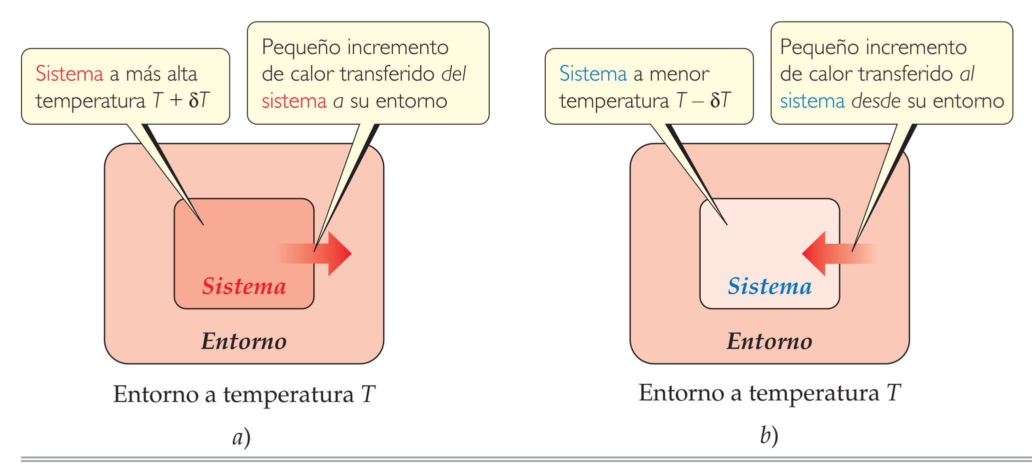
Procesos reversibles e irreversibles

En 1824, un ingeniero francés de 28 años de edad llamado Sadi Carnot (1796-1832) publicó un análisis sobre los factores que determinan qué tan eficientemente una máquina de vapor puede convertir el calor en trabajo. Carnot consideró que una *máquina ideal* sería una con la mayor eficiencia posible. Observó que es imposible convertir por completo el contenido de energía de un combustible en trabajo porque una cantidad importante de calor siempre se pierde en el entorno. El análisis de Carnot proporcionó la base para construir mejores máquinas en términos de eficiencia, y fue uno de los primeros estudios que después dio origen a la disciplina denominada termodinámica.

Una máquina ideal funciona en un conjunto de condiciones ideales en las que todos los procesos son reversibles. Un **proceso reversible** es una manera específica en la cual un sistema cambia su estado. En un proceso reversible, el cambio ocurre de tal forma que el sistema y el entorno pueden volver a sus estados originales, revirtiendo *exactamente* el cambio. En otras palabras, es posible restablecer el sistema a su condición original sin cambio neto alguno en él o en su entorno. Un **proceso irreversible** es aquel que no puede revertirse para restablecer al sistema y a su entorno a sus estados originales. Carnot descubrió que la cantidad de trabajo que puede extraerse de cualquier proceso depende de la forma en que se realiza el proceso. Concluyó que *un cambio reversible produce la máxima cantidad de trabajo que puede realizar el sistema sobre su entorno*.

IMAGINE

Si el flujo de calor que entra o sale del sistema ocurre de forma reversible, ¿qué puede decirse sobre δT?



◀ **FIGURA 19.4 Flujo de calor reversible.** El calor puede fluir reversiblemente entre un sistema y su entorno solo si ambos tienen una diferencia infinitesimalmente pequeña en la temperatura, δT. *a*) Aumentar la temperatura del sistema en δT ocasiona que el calor fluya del sistema más caliente hacia el entorno más frío. *b*) Disminuir la temperatura del sistema en δT ocasiona que el calor fluya del entorno más caliente hacia el sistema más frío.



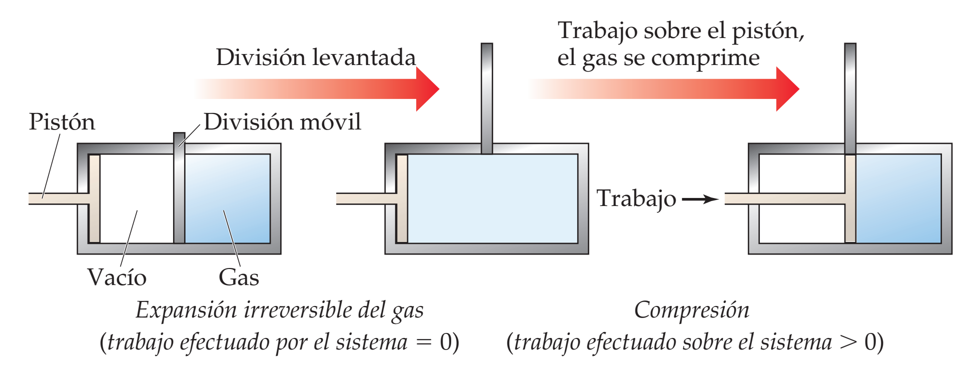
PIÉNSELO UN POCO

Suponga que se tiene un sistema constituido únicamente por agua, con el recipiente y lo demás representando el entorno. Considere un proceso en el cual el agua primero se evapora y luego se condensa de regreso a su recipiente original. ¿Este proceso de dos etapas es necesariamente reversible?

Ahora se examinarán algunos aspectos de procesos reversibles e irreversibles, primero con respecto a la transferencia de calor. Cuando dos objetos a distintas temperaturas están en contacto, el calor fluye espontáneamente del objeto más caliente hacia el más frío. Como es imposible hacer que el calor fluya en la dirección opuesta, del objeto más frío al más caliente, el flujo de calor es un proceso irreversible. Considerando estos hechos, ¿será posible imaginar condiciones en las cuales la transferencia de calor pueda ocurrir de manera reversible?

Para responder a esta pregunta, deben considerarse diferencias de temperatura que son infinitesimalmente pequeñas, en lugar de diferencias de temperatura discretas con las que ya se tiene familiaridad. Por ejemplo, considere un sistema y su entorno esencialmente a la misma temperatura, es decir, solo con una diferencia de temperatura infinitesimal δT entre ellos (▲ **FIGURA 19.4**). Si el entorno está a una temperatura T y el sistema se encuentra a una temperatura infinitesimalmente mayor $T + \delta T$, entonces una cantidad infinitesimal de calor fluye del sistema al entorno. Se puede invertir la dirección del flujo de calor y provocar un cambio infinitesimal de temperatura en la dirección opuesta, disminuyendo la temperatura del sistema a $T - \delta T$. Ahora la dirección del flujo de calor es del entorno hacia el sistema. *Los procesos reversibles son aquellos que invierten su dirección siempre que se hace un cambio infinitesimal en alguna propiedad del sistema.**

Ahora consideremos otro ejemplo, la expansión de un gas ideal a temperatura constante (es decir, un **proceso isotérmico**). En el arreglo cilindro-pistón de la ▼ **FIGURA 19.5**



◀ **FIGURA 19.5 Un proceso irreversible.** Inicialmente, un gas ideal está confinado en la mitad derecha de un cilindro. Cuando se elimina la división, el gas se expande espontáneamente para llenar todo el cilindro. El sistema no realiza trabajo alguno durante esta expansión. Utilizar el pistón para comprimir el gas y llevarlo hacia su estado original requiere que el entorno realice trabajo sobre el sistema.

*Para que un proceso sea verdaderamente reversible, las cantidades de calor deben ser infinitesimalmente pequeñas, y la transferencia de calor debe ocurrir con lentitud infinita; así, ningún proceso observable es verdaderamente reversible. La idea de cantidades infinitesimales se relaciona con los infinitesimales estudiados en un curso de cálculo.

cuando se retira la división, el gas se expande espontáneamente para llenar el espacio vacío. ¿Es posible determinar si esta expansión isotérmica en particular es reversible o irreversible? Como el gas se expande en el vacío sin presión externa, no realiza trabajo *P-V* sobre el entorno. (Sección 5.3) Así, para la expansión, $w = 0$. Puede emplearse el pistón para comprimir el gas de retorno hacia su estado original, pero hacerlo requiere que el entorno realice trabajo sobre el sistema, implicando que $w > 0$ para la compresión. En otras palabras, la trayectoria que regresa al sistema a su estado original necesita un valor distinto de w (y, por la primera ley, un valor diferente de q) al utilizado en la trayectoria que determinó el primer cambio del sistema. El hecho de que la misma trayectoria no pueda emplearse para restaurar el estado original del sistema indica que el proceso es irreversible.

¿Cómo sería una expansión *reversible* e isotérmica de un gas ideal? Este proceso ocurrirá solo si inicialmente, cuando el gas está confinado a la mitad del cilindro, la presión externa que actúa sobre el pistón balancea exactamente la presión ejercida por el gas sobre el pistón. Si la presión externa se reduce con lentitud infinita, el pistón se moverá hacia el exterior, permitiendo a la presión del gas confinado reajustarse para mantener el balance de las presiones. Este proceso infinitamente lento, en el cual la presión externa y la presión interna siempre están en equilibrio, es reversible. Si se invierte el proceso y se comprime el gas de la misma forma infinitamente lenta, es posible regresar el gas a su volumen original. Además, el ciclo completo de expansión y compresión en este proceso hipotético se lleva a cabo sin cambio neto alguno en el entorno.

Como los procesos reales pueden, cuando mucho, aproximarse al cambio infinitamente lento asociado con los procesos reversibles, entonces todos los procesos reales son irreversibles. Además, como ya ha notado en este análisis, el inverso de cualquier proceso espontáneo es un proceso no espontáneo. Un proceso no espontáneo ocurre solo si el entorno realiza trabajo sobre el sistema. Así, *cualquier proceso espontáneo es irreversible*. Incluso si regresamos el sistema a la condición original, el entorno habrá cambiado.

19.2 ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

¿Cómo se puede utilizar el hecho de que cualquier proceso espontáneo es irreversible para hacer predicciones sobre la espontaneidad de un proceso no conocido? Para comprender la espontaneidad, es necesario examinar la cantidad termodinámica llamada **entropía**, que se mencionó en la sección 13.1. En general, la entropía está asociada con el grado de *aleatoriedad* en un sistema o con el grado de distribución o dispersión de la energía entre los diversos movimientos de las moléculas del sistema. En esta sección se considera cómo relacionar los cambios de entropía con la transferencia de calor y la temperatura. Nuestro análisis llevará a un profundo enunciado sobre la espontaneidad, conocido como la segunda ley de la termodinámica.

Cambio de entropía

La entropía, S, de un sistema es una función de estado como la energía interna, E, y la entalpía, H. Al igual que sucede con estas cantidades, el valor de S es una característica del estado de un sistema. (Sección 5.2) Por lo tanto, el cambio en entropía, ΔS, en un sistema solo depende de los estados inicial y final del sistema y no de la trayectoria recorrida para pasar de un estado a otro:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} \qquad [19.1]$$

En el caso especial de un proceso isotérmico, ΔS es igual al calor que se transferiría si el proceso fuera reversible, q_{rev}, dividido entre la temperatura absoluta con la que ocurre el proceso:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \qquad (\text{constante } T) \qquad [19.2]$$

A pesar de que hay muchas posibles trayectorias que pueden llevar al sistema de un estado a otro, solo una trayectoria está asociada con un proceso reversible. Así, el valor de q_{rev} está unívocamente definido para cualesquiera dos estados del sistema. Como S es una función de estado, se emplea la ecuación 19.2 para calcular ΔS en el caso de *cualquier* proceso isotérmico entre estados, no solo el reversible.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo reconciliar el hecho de que S es una función de estado y que ΔS depende de q, que no es una función de estado?

ΔS en los cambios de fase

La fusión de una sustancia en su temperatura de fusión y la evaporación de una sustancia en su temperatura de ebullición son procesos isotérmicos. (Sección 11.4) Considere la fusión del hielo. A 1 atm de presión, el hielo y el agua líquida están en equilibrio entre sí a 0 °C. Imagine que se funde un mol de hielo a 0 °C y 1 atm para formar un mol de agua líquida a 0 °C, 1 atm. Este cambio se logra añadiendo una cierta cantidad de calor al sistema desde el entorno: $q = \Delta H_{fusión}$. Ahora imagine que se adiciona el calor de forma infinitamente lenta, elevando la temperatura del entorno solo infinitesimalmente por arriba de 0 °C. Cuando el cambio se realiza de este modo, el proceso es reversible porque puede invertirse si de forma infinitamente lenta se elimina la misma cantidad de calor ($\Delta H_{fusión}$) del sistema, utilizando el entorno inmediato que se encuentra de forma infinitesimal por debajo de 0 °C. Así, $q_{rev} = \Delta H_{fusión}$ para la fusión del hielo a $T = 0$ °C = 273 K.

La entalpía de fusión del H_2O es $\Delta H_{fusión} = 6.01$ kJ/mol (un valor positivo porque la fusión es un proceso endotérmico). Entonces, se emplea la ecuación 19.2 para calcular $\Delta S_{fusión}$ para la fusión de 1 mol de hielo a 273 K:

$$\Delta S_{fusión} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{fusión}}{T} = \frac{(1 \text{ mol})(6.01 \times 10^3 \text{ J/mol})}{273 \text{ K}} = 22.0 \text{ J/K}$$

Observe ***a***) que en la ecuación 19.2 se debe utilizar la temperatura absoluta y ***b***) que las unidades de ΔS, J/K, son de energía dividida entre temperatura absoluta, como era de esperarse de la ecuación 19.2.

EJERCICIO RESUELTO 19.2 Cálculo de ΔS en un cambio de fase

El mercurio elemental es un líquido plateado a temperatura ambiente. Su punto de congelación es −38.9 °C, y su entalpía de fusión molar es $\Delta H_{fusión} = 2.29$ kJ/mol. ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema cuando 50.0 g de Hg(l) se congelan en el punto de congelación normal?

SOLUCIÓN

Análisis Ante todo, recuerde que la congelación es un proceso *exotérmico*, lo cual significa que el calor se transfiere del sistema al entorno y $q < 0$. La entalpía de fusión se refiere al proceso de fusión. Como la congelación es el inverso de la fusión, el cambio de entalpía que acompaña al congelamiento de 1 mol de Hg es $-\Delta H_{fusión} = -2.29$ kJ/mol.

Estrategia Se emplea $-\Delta H_{fusión}$ y el peso atómico del Hg para calcular q para el congelamiento de 50.0 g de Hg. Luego se utiliza este valor de q como q_{rev} en la ecuación 19.2 para determinar ΔS para el sistema.

Solución

Para q se tiene

$$q = (50.0 \text{ g Hg})\left(\frac{1 \text{ mol Hg}}{200.59 \text{ g Hg}}\right)\left(\frac{-2.29 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Hg}}\right)\left(\frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}\right) = -571$$

Antes de aplicar la ecuación 19.2, primero debe convertirse la temperatura dada de grados Celsius a kelvin:

$$-38.9 \text{ °C} = (-38.9 + 273.15) \text{ K} = 234.3 \text{ K}$$

Ahora se calcula ΔS_{sis}:

$$\Delta S_{sis} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{-571 \text{ J}}{234.3 \text{ K}} = -2.44 \text{ J/K}$$

Comprobación El cambio de entropía es negativo porque nuestro valor para q_{rev} es negativo, lo cual seguramente es porque el calor fluye desde el sistema en este proceso exotérmico.

Comentario Este procedimiento se puede utilizar para calcular el ΔS de otros cambios de fase isotérmicos, como la evaporación de un líquido en su punto de ebullición.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El punto de ebullición normal del etanol, C_2H_5OH, es 78.3 °C, y su entalpía molar de vaporización es 38.56 kJ/mol. ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema cuando 68.3 g de $C_2H_5OH(g)$ a 1 atm se condensan para formar el líquido en el punto de ebullición normal?

Respuesta: −163 J/K

UNA MIRADA DE CERCA

EL CAMBIO DE ENTROPÍA CUANDO UN GAS SE EXPANDE ISOTÉRMICAMENTE

En general, la entropía de cualquier sistema se incrementa conforme este se hace más aleatorio o más disperso. Así, se espera que la expansión espontánea de un gas dé como resultado un aumento de entropía. Para ver cómo se determina este cambio de entropía, considere la expansión de un gas ideal que en un principio está encerrado por un pistón, como en el extremo derecho de la figura 19.5. Imagine que al gas se le permite experimentar una expansión isotérmica reversible disminuyendo infinitesimalmente la presión externa sobre el pistón. El trabajo realizado sobre el entorno por la expansión reversible del sistema contra el pistón se determina con la ayuda del cálculo (no se muestra la deducción):

$$w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

En esta ecuación, n es el número de moles del gas, R es la constante de los gases (Sección 10.4), T es la temperatura absoluta, V_1 es el volumen inicial y V_2 es el volumen final. Observe que si $V_2 > V_1$, como debe ser en nuestra expansión, entonces $w_{rev} < 0$, lo que significa que el gas en expansión realiza trabajo sobre el entorno.

Una de las características de un gas ideal es que su energía interna solo depende de la temperatura, no de la presión. Así, cuando un gas ideal se expande isotérmicamente, $\Delta E = 0$. Como $\Delta E = q_{rev} + w_{rev} = 0$, entonces $q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln(V_2/V_1)$. Por lo tanto, utilizando la ecuación 19.2, es posible calcular el cambio de entropía en el sistema:

$$\Delta S_{sis} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad [19.3]$$

A partir de la ecuación del gas ideal se puede calcular el número de moles en 1.00 L a 1.00 atm y 0 °C empleando el valor 0.08206 L-atm/mol-K para R:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.00 \text{ atm})(1.00 \text{ L})}{(0.08206 \text{ L-atm/mol-K})(273 \text{ K})} = 4.46 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

La constante de los gases, R, se expresa como 8.314 J/mol-K (tabla 10.2), y este es el valor que se debe utilizar en la ecuación 19.3 porque se quiere que la respuesta esté expresada en términos de J y no de L-atm. Así, para la expansión del gas de 1.00 L a 2.00 L, resulta

$$\Delta S_{sis} = (4.46 \times 10^{-2} \text{ mol})\left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol-K}}\right)\left(\ln \frac{2.00 \text{ L}}{1.00 \text{ L}}\right)$$
$$= 0.26 \text{ J/K}$$

En la sección 19.3 se verá que este aumento de entropía es una medida del aumento en la aleatoriedad de las moléculas debido a la expansión.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 19.29, 19.30 y 19.106

Segunda ley de la termodinámica

El concepto clave de la primera ley de la termodinámica es que la energía se conserva en cualquier proceso. (Sección 5.2) Sin embargo, la entropía no se conserva. En cualquier proceso espontáneo, el cambio total de entropía, que es la suma del cambio de entropía del sistema más el cambio de entropía del entorno, es mayor que cero.

Esta generalización se puede ilustrar calculando el cambio de entropía de un sistema y el cambio de entropía de su entorno cuando nuestro sistema es 1 mol de hielo (un pedazo del tamaño de un cubo de hielo) fundiéndose en la palma de la mano, la cual es parte del entorno. El proceso no es reversible, porque el sistema y el entorno están a temperaturas distintas. Sin embargo, como ΔS es una función de estado, su valor es el mismo independientemente de si el proceso es reversible o irreversible. Justo antes del ejercicio resuelto 19.2 se calculó el cambio de entropía del sistema:

$$\Delta S_{sis} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{(1 \text{ mol})(6.01 \times 10^3 \text{ J/mol})}{273 \text{ K}} = 22.0 \text{ J/K}$$

El entorno inmediato en contacto con el hielo es la mano, la cual se supone que tiene la temperatura corporal, 37 °C = 310 K. El calor perdido por la mano es -6.01×10^3 J/mol, que es igual en magnitud a la cantidad de calor ganado por el hielo, pero con el signo opuesto. Por lo tanto, el cambio de entropía del entorno es

$$\Delta S_{ambiente} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{(1 \text{ mol})(-6.01 \times 10^3 \text{ J/mol})}{310 \text{ K}} = -19.4 \text{ J/K}$$

Así, el cambio total de entropía es positivo:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{ambiente} = (22.0 \text{ J/K}) + (-19.4 \text{ J/K}) = 2.6 \text{ J/K}$$

Si la temperatura del entorno no fuera 310 K sino alguna otra temperatura infinitesimalmente por arriba de 273 K, la fusión sería reversible en lugar de irreversible. En ese caso, el cambio de entropía del entorno sería igual a -22.0 J/K y ΔS_{total} sería cero.

En general, cualquier proceso irreversible da por resultado un aumento de entropía total, mientras que cualquier proceso reversible no genera un cambio global de entropía. Esta afirmación se conoce como la **segunda ley de la termodinámica**.

La suma de la entropía de un sistema más la entropía del entorno es todo lo que hay, y entonces el cambio de entropía total se denomina el cambio de entropía del universo, ΔS_{univ}. Por lo tanto, la segunda ley de la termodinámica se puede enunciar en términos de dos ecuaciones:

$$\textit{Proceso reversible:}\quad \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{entorno} = 0$$
$$\textit{Proceso irreversible:}\quad \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{entorno} > 0 \qquad [19.4]$$

Los procesos espontáneos son irreversibles, entonces puede decirse que *la entropía del universo aumenta en cualquier proceso espontáneo*. Esta importante generalización es otra forma de expresar la segunda ley de la termodinámica.


PIÉNSELO UN POCO

La oxidación del hierro es espontánea y está acompañada por una disminución en la entropía del sistema (el hierro y el oxígeno). ¿Qué se concluye sobre el cambio de entropía del entorno?

La segunda ley de la termodinámica indica el carácter esencial de cualquier cambio espontáneo, el cual siempre va acompañado por un aumento en la entropía del universo. Puede utilizarse este criterio para predecir si un proceso dado es espontáneo o no. Sin embargo, antes de ver cómo se hace esto, será útil explorar la entropía desde una perspectiva molecular.

Antes de proceder, haremos una aclaración sobre la notación. En lo que resta de este capítulo, el enfoque será sobre los cambios en los sistemas, más que en sus entornos. Para simplificar la notación, en lo sucesivo nos referiremos al cambio de entropía del sistema como ΔS en lugar de indicar explícitamente ΔS_{sis}.

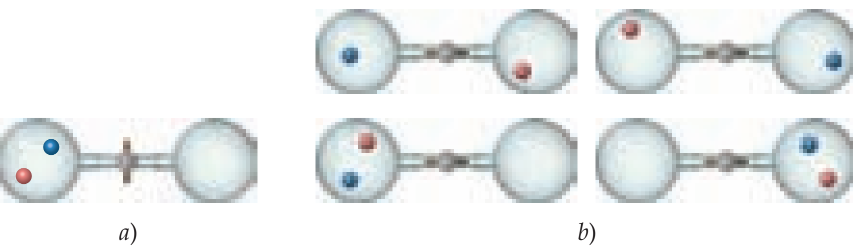
19.3 INTERPRETACIÓN MOLECULAR DE LA ENTROPÍA

Como químicos, el interés se centra en las moléculas. ¿Qué tiene que ver la entropía con estas y sus transformaciones? ¿Qué propiedad molecular refleja la entropía? Ludwig Boltzmann (1844-1906) dio un significado conceptual al término de entropía, y para comprender su contribución, es necesario examinar las formas en que se puede interpretar la entropía a nivel molecular.

Expansión de un gas en el nivel molecular

Al analizar la figura 19.2 se comentó sobre la expansión de un gas en el vacío como un proceso espontáneo. Ahora se entiende que este proceso es irreversible y que la entropía del universo aumenta durante la expansión. ¿Cómo se explica la espontaneidad de este proceso a nivel molecular? Podemos sospechar qué hace espontánea a esta expansión si consideramos al gas como una colección de partículas en constante movimiento, como se hizo al estudiar la teoría cinética-molecular de gases. (Sección 10.7) Cuando en la figura 19.2 está abierta la llave de paso, puede verse la expansión del gas como el resultado final de las moléculas del gas moviéndose aleatoriamente en el volumen mayor.

Sigamos más de cerca el comportamiento de dos de las moléculas del gas en movimiento. Antes de abrir la llave de paso, ambas moléculas están confinadas al matraz de la izquierda, como se ilustra en la ▶ **FIGURA 19.6***a*). Después de abrir la llave de paso, las moléculas viajan aleatoriamente por todo el aparato. Como muestra la figura 19.6*b*), existen cuatro posibles arreglos para las dos moléculas una vez que el espacio de ambos matraces queda disponible para ellas. Como el movimiento molecular es aleatorio, los cuatro arreglos son igualmente probables. Observe que ahora solo un arreglo corresponde a la situación anterior a la apertura de la llave de paso: ambas moléculas en el matraz izquierdo.



a)
Las dos moléculas están coloreadas en rojo y azul para poder distinguirlas.

b)
Cuatro posibles arreglos (microestados) una vez abierta la llave de paso.

▲ **FIGURA 19.6 Posibles arreglos de dos moléculas de gas en dos matraces.** *a*) Antes de abrir la llave de paso, ambas moléculas están en el matraz izquierdo. *b*) Después de abrir la llave de paso, existen cuatro posibles arreglos de las dos moléculas.

La figura 19.6*b*) muestra que con ambos matraces disponibles a las moléculas, la probabilidad de que la molécula roja esté en el matraz izquierdo es dos a cuatro (arreglos de arriba a la derecha y de abajo a la izquierda), y la probabilidad de que la molécula azul esté en el matraz izquierdo es la misma (arreglos de arriba a la izquierda y abajo a la izquierda). Como la probabilidad es $^2/_4 = {^1/_2}$ para que cada molécula esté en el matraz izquierdo, la probabilidad de que *ambas* estén ahí es $(^1/_2)^2 = {^1/_4}$. Si el mismo análisis se aplica a *tres* moléculas del gas, se encuentra que la probabilidad de que todas estén simultáneamente en el matraz izquierdo es $(^1/_2)^3 = 1/8$.

Ahora considere un *mol* de gas. La probabilidad de que todas las moléculas se localicen al mismo tiempo en el matraz izquierdo es $(^1/_2)^N$, donde $N = 6.02 \times 10^{23}$. Este número (el de la probabilidad) es un número pequeño ¡prácticamente nulo! Así, en esencia, hay una probabilidad cero de que todas las moléculas del gas estén simultáneamente en el matraz izquierdo. Este análisis del comportamiento microscópico de las moléculas del gas conduce al comportamiento macroscópico esperado: el gas se expande espontáneamente para llenar ambos matraces, pero de manera espontánea no regresa por completo al matraz de la izquierda.

Este punto de vista molecular de la expansión de un gas muestra la tendencia de las moléculas a “dispersarse” entre los diferentes arreglos disponibles. Antes de abrir la llave de paso, solo existe un posible arreglo: todas las moléculas en el matraz izquierdo. Cuando se abre la llave de paso, el arreglo en el cual todas las moléculas están en el matraz izquierdo solo es uno de un número extremadamente grande de posibles arreglos. Los arreglos más probables son aquellos en los cuales hay esencialmente la misma cantidad de moléculas en los dos matraces. Cuando el gas se dispersa por el aparato, cualquier molécula dada podría estar en cualquiera de los matraces en lugar de estar confinada al matraz izquierdo. Entonces, con la llave de paso abierta, se dice que el arreglo de las moléculas del gas es más aleatorio o desordenado que cuando todas las moléculas están confinadas al matraz de la izquierda.

Se verá que esta idea de aleatoriedad creciente ayuda a entender la entropía a nivel molecular.

Ecuación de Boltzmann y microestados

La ciencia de la termodinámica se desarrolló como un medio para describir las propiedades de la materia en nuestro mundo macroscópico sin importar la estructura microscópica de esta. En efecto, la termodinámica fue un campo bien desarrollado antes de que los puntos de vista modernos sobre la estructura atómica y molecular siquiera se conocieran. Por ejemplo, las propiedades termodinámicas del agua se referían al comportamiento del agua en volumen (o hielo o vapor de agua) como una sustancia, sin considerar ninguna de las propiedades específicas de moléculas individuales de H_2O.

Para relacionar las descripciones microscópicas y macroscópicas de la materia, los científicos desarrollaron el campo de la *termodinámica estadística*, la cual utiliza las herramientas de la estadística y la probabilidad para establecer relaciones entre los mundos macroscópico y microscópico. Aquí se muestra cómo la entropía, la cual es una propiedad de la materia en volumen, se relaciona con el comportamiento de los átomos y las moléculas. Debido a que las matemáticas de la termodinámica estadística son complejas, nuestra explicación será prácticamente conceptual.

En nuestro análisis de las dos moléculas del gas en el sistema de dos matraces de la figura 19.6, se vio que el número de posibles arreglos ayudó a explicar por qué el gas se expande. Considere ahora un mol de un gas ideal en un estado termodinámico particular, que puede definirse especificando la temperatura, T, y el volumen, V, del gas. ¿Qué le ocurre a este gas en el nivel microscópico, y cómo se relaciona lo que sucede en ese nivel con la entropía del gas?

Ahora imagine que se toma una "fotografía instantánea" de las posiciones y velocidades de todas las moléculas en un momento dado. La velocidad de cada molécula da su energía cinética. Ese conjunto particular de 6×10^{23} posiciones y energías de las moléculas individuales de gas se llama *microestado* del sistema. Un **microestado** es un arreglo posible individual de las posiciones y energías cinéticas de las moléculas de gas cuando este se encuentra en un estado termodinámico específico. Podría visualizarse nuestro sistema tomando instantáneas para ver otros posibles microestados.



▲ **FIGURA 19.7 Lápida de Ludwig Boltzmann.** La lápida de Boltzmann en Viena está inscrita con su famosa relación entre la entropía de un estado, S, y el número de microestados disponibles, W. (En la época de Boltzmann, "log" se utilizaba para representar al logaritmo natural).

De hecho, sin duda alguna, existe un número impresionantemente grande de microestados, pero tomar instantáneas individuales de todos ellos no es factible. Sin embargo, como se está analizado, en un gran número de partículas es posible utilizar las herramientas de la estadística y la probabilidad para determinar el número total de microestados asociados con un estado termodinámico particular. (Es ahí en donde entra la parte *estadística* del nombre *termodinámica estadística*). Cada estado termodinámico tiene un número característico de microestados asociados con él, y se utilizará el símbolo W para denotar ese número.

Algunas veces, los estudiantes tienen dificultad para distinguir entre el estado de un sistema y los microestados asociados con dicho estado. La diferencia es que *estado* se emplea para describir el punto de vista macroscópico sobre nuestro sistema caracterizado, por ejemplo, por la presión o la temperatura de una muestra de gas. Un *microestado* es un arreglo microscópico particular de los átomos o las moléculas del sistema que corresponde al estado dado del sistema. Cada una de las instantáneas descritas es un microestado: las posiciones y las energías cinéticas de las moléculas de gas individuales cambiarán de una instantánea a otra, pero cada uno es un posible arreglo de la colección de moléculas correspondiente a un estado individual. Para sistemas de tamaño macroscópico, como un mol de gas, existe un gran número de microestados para cada estado, es decir, en general, W es un número extremadamente grande.

La conexión entre el número de microestados de un sistema, W, y la entropía del sistema, S, se expresa con una ecuación bellamente sencilla desarrollada por Boltzmann y grabada sobre su lápida (▶ **FIGURA 19.7**):

$$S = k \ln W \qquad [19.5]$$

En esta ecuación, k es la constante de Boltzmann, 1.38×10^{-23} J/K. Así, *la entropía es una medida de cuántos microestados están asociados con un estado macroscópico particular*.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la entropía de un sistema que solo tiene un microestado?

De la ecuación 19.5, se observa que el cambio de entropía que acompaña a cualquier proceso es

$$\Delta S = k \ln W_{\text{final}} - k \ln W_{\text{inicial}} = k \ln \frac{W_{\text{final}}}{W_{\text{inicial}}} \qquad [19.6]$$

Cualquier cambio en el sistema que lleva a un incremento en el número de microestados ($W_{\text{final}} > W_{\text{inicial}}$) origina un valor positivo de ΔS: *la entropía aumenta con el número de microestados del sistema*.

Ahora se consideran dos modificaciones a nuestra muestra de gas ideal para ver cómo cambia la entropía en cada caso. Primero, suponga que se aumenta el volumen del sistema, lo cual es análogo a permitir que el gas se expanda isotérmicamente. Un mayor volumen significa un mayor número de posiciones disponibles para los átomos del gas y, por lo tanto, un mayor número de microestados. Así, la entropía aumenta conforme se incrementa el volumen, como se vio en el recuadro "Una mirada de cerca" de la sección 19.2.

Segundo, suponga que el volumen se mantiene fijo, pero se aumenta la temperatura. ¿Cómo afecta este cambio a la entropía del sistema? Recuerde la distribución de velocidades moleculares presentada en la figura 10.17*a*). Un aumento de temperatura incrementa la velocidad más probable de las moléculas y también amplía la distribución de las velocidades. Así, las moléculas tienen un mayor número de energías cinéticas posibles, y crece el número de microestados. Entonces, la entropía del sistema se incrementa al aumentar la temperatura.

Movimientos moleculares y energía

Cuando una sustancia se calienta, el movimiento de sus moléculas aumenta. En la sección 10.7, se encontró que la energía cinética promedio de las moléculas de un gas ideal es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas. Eso significa que a mayor temperatura, las moléculas se mueven más rápido y poseen más energía cinética. Además, los sistemas más calientes tienen una *distribución más amplia* de velocidades moleculares, como lo muestra la figura 10.17*a*).

Sin embargo, las partículas de un gas ideal son puntos idealizados sin volumen y sin enlaces, puntos que se visualizan como moviéndose rápidamente en el espacio. Cualquier molécula real podría experimentar tres tipos de movimientos más complejos. La molécula completa puede moverse en una dirección, que es el movimiento simple que se visualiza para una partícula ideal y se observa en un objeto macroscópico, como en un lanzamiento de béisbol. Este movimiento se llama **movimiento de traslación**. Las moléculas en un gas tienen más libertad de movimiento de traslación que las de un líquido, las cuales, a la vez, tienen mayor libertad de traslación que las moléculas de un sólido.

Una molécula real también puede experimentar **movimiento vibracional**, en el que los átomos de la molécula se mueven periódicamente acercándose y alejándose entre sí, y **movimiento de rotación**, en el cual la molécula gira con respecto a un eje. La ▼ **FIGURA 19.8** muestra los movimientos vibratorios y uno de los movimientos de rotación posibles para la molécula de agua. Estas diferentes formas de movimiento son maneras en las que una molécula puede almacenar energía, y la referencia a ellas de manera colectiva es la *energía de movimiento* de la molécula.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué tipos de movimientos puede efectuar una molécula que un solo átomo nunca experimenta?

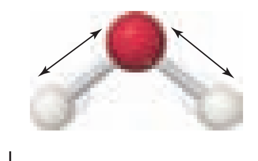
Los movimientos vibracionales y rotacionales posibles en las moléculas reales conducen a arreglos que un átomo individual no puede tener. Una colección de moléculas reales tiene un mayor número de microestados posibles que el mismo número de partículas de un gas ideal. En general, *el número de microestados posibles de un sistema aumenta con un incremento de volumen, una elevación de temperatura, o un aumento en el número de moléculas porque cualquiera de estos cambios incrementa las posiciones posibles y energías cinéticas de las moléculas que constituyen el sistema*. También se verá que crece el número de microestados conforme aumenta la complejidad de la molécula, ya que existen más movimientos vibracionales disponibles.

Los químicos tienen varias maneras de describir un aumento en el número de microestados posibles para un sistema y, por lo tanto, un aumento en la entropía del sistema. Cada una ellas busca capturar un sentido en el incremento del grado de libertad de movimiento que ocasiona que las moléculas se dispersen cuando no están limitadas por barreras físicas o enlaces químicos.

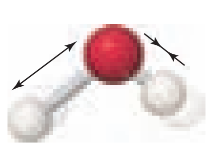


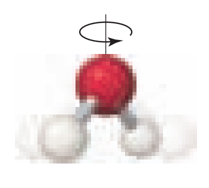
IMAGINE

Describa otro posible movimiento de rotación para esta molécula.









► **FIGURA 19.8 Movimientos de vibración y rotación de una molécula de agua.**

La manera más común de describir un aumento en la entropía es considerarlo análogo a un incremento en la *aleatoriedad,* o el *desorden,* del sistema. Otros comparan el aumento de entropía con un incremento en la *dispersión* (*difusión*) *de energía* porque hay un aumento en el número de formas en que las posiciones y energías de las moléculas pueden distribuirse en el sistema. Cada descripción (aleatoriedad o dispersión de energía) resulta conceptualmente útil si se aplica de forma correcta.

Cómo hacer predicciones cualitativas sobre el ΔS

Por lo general, es fácil estimar cualitativamente cómo cambia la entropía de un sistema durante un proceso simple. Como ya se indicó, un aumento en la temperatura o en el volumen implica un incremento en el número de microestados y, por lo tanto, un aumento de entropía. Un factor más que se correlaciona con el número de microestados es el número de partículas que se mueven independientemente.

Es posible hacer predicciones cualitativas acerca de los cambios de entropía si el enfoque es sobre estos factores. Por ejemplo, cuando el agua se evapora, las moléculas se dispersan en un volumen más grande. Al ocupar un mayor volumen, existe un aumento en su libertad de movimiento, generándose así más microestados posibles, por lo que hay un incremento de entropía.

Ahora considere las fases del agua. En el hielo, el enlace por puente de hidrógeno conduce a la estructura rígida que se muestra en la ▼ **FIGURA 19.9**. Cada molécula en el hielo es libre para vibrar, pero sus movimientos de traslación y rotación están mucho más restringidos que en el agua líquida. A pesar de que en esta hay enlaces de hidrógeno, las moléculas se pueden mover más fácilmente entre sí (traslación) y girar entre ellas (rotación). Por lo tanto, durante la fusión, el número de microestados posibles aumenta, al igual que la entropía. En el vapor de agua, las moléculas son esencialmente independientes entre sí y tienen completo intervalo de movilidad traslacional, vibracional y rotacional. Así, el vapor de agua tiene un número aún más grande de microestados posibles y, por lo tanto, una mayor entropía que el agua líquida y el hielo.



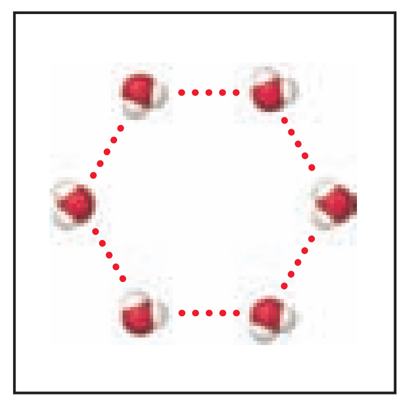
IMAGINE

¿En qué fase las moléculas de agua tienen menos libertad de movimiento de rotación?

Entropía creciente



Hielo

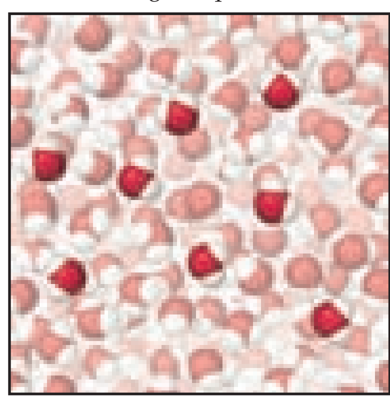


Rígida, estructura cristalina

Movimiento únicamente con **vibración**

El más pequeño número de microestados

Agua líquida

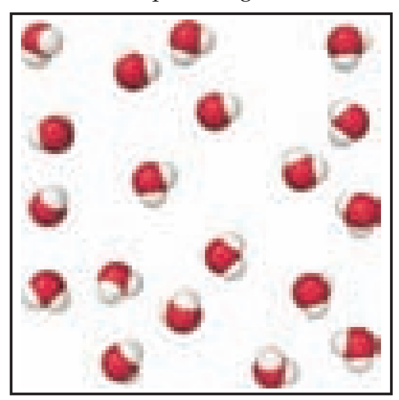


Libertad incrementada con respecto a la **traslación**

Libertad para **vibrar** y **girar**

Mayor número de microestados

Vapor de agua

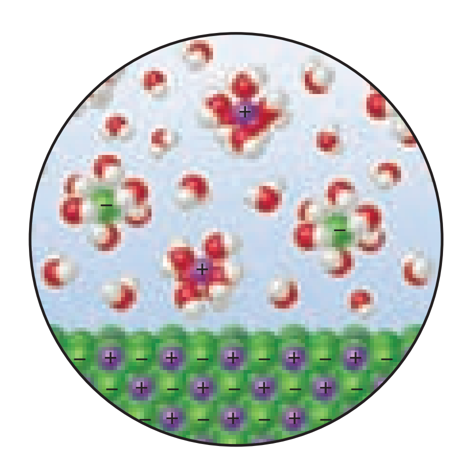


Moléculas dispersas, esencialmente independientes entre sí

Completa libertad para **traslación, vibración** y **rotación**

Mucho mayor número de microestados

▲ **FIGURA 19.9** **Entropía y fases del agua.** Cuanto mayor es el número de microestados posibles, mayor será la entropía del sistema.



▲ **FIGURA 19.10 Cambios de entropía cuando un sólido iónico se disuelve en agua.** Los iones se dispersan y se desordenan, pero las moléculas de agua que hidratan a los iones se vuelven menos desordenadas.

Cuando un sólido iónico se disuelve en agua, una mezcla de agua y iones reemplaza al sólido puro y al agua pura, como se muestra en la ◀ **FIGURA 19.10** para el KCl. Los iones en el líquido se mueven en un volumen que es más grande que el volumen en el que podían moverse en la red cristalina; además, tienen más energía de movimiento. Este incremento de movimiento podría implicar la conclusión de que ha aumentado la entropía del sistema. Sin embargo, debe tenerse cuidado porque algunas de las moléculas de agua han perdido cierta libertad de movimiento, ya que ahora se mantienen alrededor de los iones como agua de hidratación. ∞ (Sección 13.1) Estas moléculas de agua se encuentran en un estado *más* ordenado que antes porque ahora están confinadas al entorno inmediato de los iones. Por lo tanto, disolver una sal implica un proceso de desorden (los iones están menos confinados) y un proceso de ordenamiento (algunas moléculas de agua quedan más confinadas). Usualmente, los procesos de desordenamiento son dominantes, y así el efecto global es un incremento en la aleatoriedad del sistema cuando la mayoría de las sales se disuelven en agua.

Las mismas ideas se aplican a las reacciones químicas. Considere la reacción entre el óxido nítrico gaseoso y el oxígeno gaseoso para formar dióxido de nitrógeno gaseoso:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad [19.7]$$

lo cual da por resultado una disminución en el número de moléculas: tres moléculas de reactivos gaseosos forman dos moléculas de productos gaseosos (▶ **FIGURA 19.11**). La formación de nuevos enlaces N—O reduce los movimientos de los átomos en el sistema. La formación de nuevos enlaces disminuye el *número de grados de libertad*, o formas de movimiento, disponibles a los átomos. Es decir, los átomos son menos libres para moverse de forma aleatoria debido a la formación de nuevos enlaces. La disminución del número de moléculas y la disminución resultante en el movimiento originan menos microestados disponibles y, por lo tanto, una disminución en la entropía del sistema.

En resumen, por lo general se espera que la entropía de un sistema aumente para procesos en los cuales:

1. Se formen gases a partir de sólidos o líquidos.
2. Se formen líquidos o disoluciones a partir de sólidos.
3. El número de moléculas de gas aumente durante una reacción química.

EJERCICIO RESUELTO 19.3 Predicción del signo de ΔS

Prediga si ΔS es positivo o negativo para cada proceso, suponiendo que cada uno ocurre a temperatura constante:

a) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$

b) $Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s)$

c) $4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(s)$

d) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g)$

SOLUCIÓN

Análisis Se tienen cuatro reacciones y se pide predecir el signo de ΔS para cada una.

Estrategia Se espera que ΔS sea positivo si hay un aumento de temperatura, un incremento en el volumen, o un aumento en el número de partículas de gas. La pregunta establece que la temperatura es constante, y así solo es necesario ocuparse del volumen y del número de partículas.

Solución

a) La evaporación involucra un gran aumento de volumen conforme el líquido se convierte en gas. Un mol de agua (18 g) ocupa cerca de 18 mL en forma líquida y, si pudiera existir como gas a TPE, ocuparía 22.4 L. Como las moléculas se distribuyen a través de un volumen mucho más grande en el estado gaseoso, un aumento en la libertad de movimiento acompaña a la evaporación y ΔS es positivo.

b) En este proceso, los iones, los cuales están libres para moverse a través del volumen de la disolución, forman un sólido, en el que son confinados a un volumen más pequeño y están limitados a posiciones mucho más restringidas. Así, ΔS es negativo.

c) Las partículas de un sólido están confinadas en posiciones específicas y tienen menos posibilidades de moverse (menos microestados) que las moléculas de un gas. Como el O_2 gaseoso se convierte en parte del producto sólido Fe_2O_3, ΔS es negativo.

d) El número de moles de los reactivos gaseosos es el mismo en ambos lados de la ecuación, y entonces se espera que el cambio de entropía sea pequeño. El signo de ΔS es imposible de predecir de acuerdo con nuestras explicaciones hasta el momento, pero es posible predecir que ΔS será cercano a cero.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Indique si cada proceso produce un aumento o una disminución en la entropía del sistema:

a) $CO_2(s) \longrightarrow CO_2(g)$

b) $CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$

c) $HCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

d) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$

Respuestas: ***a***) aumento, ***b***) disminución, ***c***) disminución, ***d***) disminución

EJERCICIO RESUELTO 19.4 Predicción de entropías relativas

En cada par, seleccione el sistema que tiene la entropía más alta y explique su elección: ***a***) 1 mol de NaCl(s) o 1 mol de HCl(g) a 25 °C, ***b***) 2 moles de HCl(g) o 1 mol de HCl(g) a 25 °C, ***c***) 1 mol de HCl(g) o 1 mol de Ar(g) a 298 K.

SOLUCIÓN

Análisis En cada par se necesita seleccionar el sistema que tiene la entropía más alta.

Estrategia Examinar el estado de cada sistema y la complejidad de las moléculas que contiene.

Solución

a) El HCl(g) tiene la entropía más elevada porque las partículas en los gases están más desordenadas y tienen más libertad de movimiento que las partículas en sólidos. ***b***) Cuando estos dos sistemas están a la misma presión, la muestra que contiene 2 moles de HCl tiene el doble del número de moléculas que la muestra que contiene 1 mol. Así, la muestra de 2 moles tiene el doble de microestados y el doble de entropía. ***c***) El sistema de HCl tiene la entropía más elevada porque el número de maneras en que la molécula de HCl es capaz de almacenar energía es mayor que el número de formas en que el átomo de Ar puede almacenar energía. (Las moléculas de HCl están en condiciones de girar y vibrar; los átomos no).

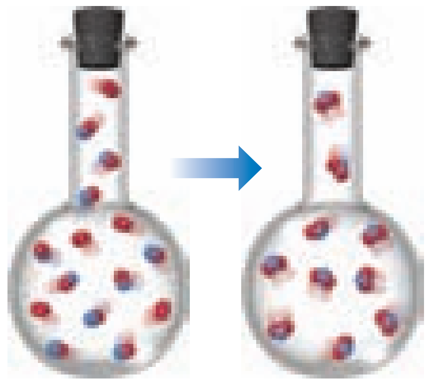
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Seleccione el sistema con la entropía más elevada en cada caso: ***a***) 1 mol de $H_2(g)$ a TPE o 1 mol de $H_2(g)$ a 100 °C y 0.5 atm, ***b***) 1 mol de $H_2O(s)$ a 0 °C o 1 mol de $H_2O(l)$ a 25 °C, ***c***) 1 mol de $H_2(g)$ a TPE o 1 mol de $SO_2(g)$ a TPE, ***d***) 1 mol de $N_2O_4(g)$ a TPE o 2 moles de $NO_2(g)$ a TPE.

Respuestas: ***a***) 1 mol de $H_2(g)$ a 100 °C y 0.5 atm, ***b***) 1 mol de $H_2O(l)$ a 25 °C, ***c***) 1 mol de $SO_2(g)$ a TPE, ***d***) 2 moles de $NO_2(g)$ a TPE.

IMAGINE

¿Qué factor principal causa una disminución de entropía conforme procede la reacción?



$2\,NO(g) + O_2(g)$ $\quad$ $2\,NO_2(g)$

▲ **FIGURA 19.11 La entropía disminuye cuando el NO(g) se oxida mediante $O_2(g)$ a $NO_2(g)$.** Una disminución en el número de moléculas gaseosas da lugar a una disminución en la entropía del sistema.

Tercera ley de la termodinámica

Si se disminuye la energía térmica de un sistema mediante una reducción de temperatura, la energía almacenada en las formas de movimiento de traslación, vibración y rotación también disminuye. Cuanto menos energía haya almacenada, más descenderá la entropía del sistema. Si se continúa bajando la temperatura, ¿se alcanza un estado en el que estos movimientos cesan prácticamente, un punto descrito por un solo microestado? De responder esta pregunta se ocupa la **tercera ley de la termodinámica**, la cual establece que *la entropía de una sustancia cristalina pura en el cero absoluto es cero*: $S(0\text{ K}) = 0$.

Considere un sólido cristalino puro. En el cero absoluto, los átomos individuales o las moléculas en la red estarían perfectamente ordenados y con una posición definida. Como ninguno de ellos tendría movimiento térmico, solo existe un posible microestado. Como resultado, la ecuación 19.5 da $S = k \ln W = k \ln 1 = 0$. Conforme aumenta la temperatura a partir del cero absoluto, los átomos o moléculas del cristal ganan energía en forma de movimiento vibratorio alrededor de sus posiciones en la red. Esto significa que los grados de libertad y la entropía aumentan. Sin embargo, ¿qué le ocurre a la entropía si se continúa calentando el cristal? En la próxima sección se considera esta importante pregunta.

PIÉNSELO UN POCO

Si se le dice que la entropía de cierto sistema es cero, ¿qué sabe sobre el sistema?

LA QUÍMICA Y LA VIDA

LA ENTROPÍA Y LA SOCIEDAD HUMANA

Las leyes de la termodinámica tienen profundas implicaciones en nuestra existencia. En el recuadro "La química en acción", de la página 192, se examinaron algunos de los retos científicos y políticos del empleo de biocombustibles como la principal fuente de energía para sostener nuestros actuales estilos de vida. Ese análisis giró alrededor de la primera ley de la termodinámica, a saber, que la energía se conserva. Así que deben tomarse importantes decisiones en cuanto a la producción y el consumo de energía.

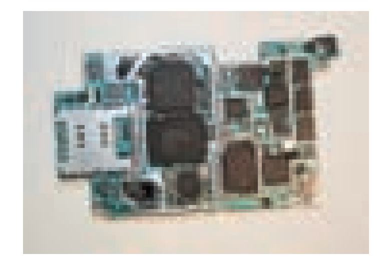
La segunda ley de la termodinámica también es relevante en los análisis sobre nuestra existencia y respecto a nuestra habilidad y deseo de avanzar como una civilización. Cualquier organismo vivo es un sistema complejo, altamente organizado y bien ordenado. Nuestro contenido de entropía es mucho más bajo que en el caso de que nuestros cuerpos se descompusieran completamente en dióxido de carbono, agua y varios otros químicos simples. ¿Esto significa que nuestra existencia es una violación a la segunda ley? No, porque las miles de reacciones químicas necesarias para producir y mantener la vida humana han causado un enorme incremento en la entropía del resto del universo. Así, como lo requiere la segunda ley, el cambio de entropía global durante la vida de un humano, o cualquier otro sistema vivo, es positivo.

Además de ser sistemas vivos complejos, los humanos somos maestros en la producción de orden en los entornos que nos rodea. Como se muestra en la fotografía al inicio del capítulo, se realizan construcciones impresionantes, estructuras y edificios altamente ordenados. Se maneja y ordena la materia al nivel de nanoescalas con la finalidad de lograr avances tecnológicos que ahora son comunes en el siglo XXI (▶ **FIGURA 19.12**). Se emplean enormes cantidades de materia prima para producir materiales altamente ordenados, hierro, cobre y una multitud de otros metales de sus menas, silicio a partir de la arena para los chips de los ordenadores, polímeros a partir de combustibles fósiles como materia prima, y así sucesivamente. Al hacer esto, se gasta una gran cantidad de energía para, en esencia, "enfrentar" a la segunda ley de la termodinámica.

Sin embargo, por cada pizca de orden producido, se genera una gran cantidad de desorden. Se quema petróleo, carbón y gas natural para obtener la energía necesaria para construir estructuras altamente ordenadas, pero su combustión incrementa la entropía del universo liberando $CO_2(g)$, $H_2O(g)$ y calor. Las menas de óxido y azufre liberan $CO_2(g)$ y $SO_2(g)$ que se dispersan en nuestra atmósfera. Así, aunque se realiza un esfuerzo para lograr descubrimientos más impresionantes y con mayor orden, también se eleva la entropía del universo, como lo expresa la segunda ley.

En efecto, los humanos utilizamos las reservas de materiales ricos en energía para crear orden y tecnología avanzada. Como se observa en el capítulo 5, se debe aprender a aprovechar nuevas fuentes de energía, como la energía solar, antes de agotar las reservas de energía disponible de diversos tipos.



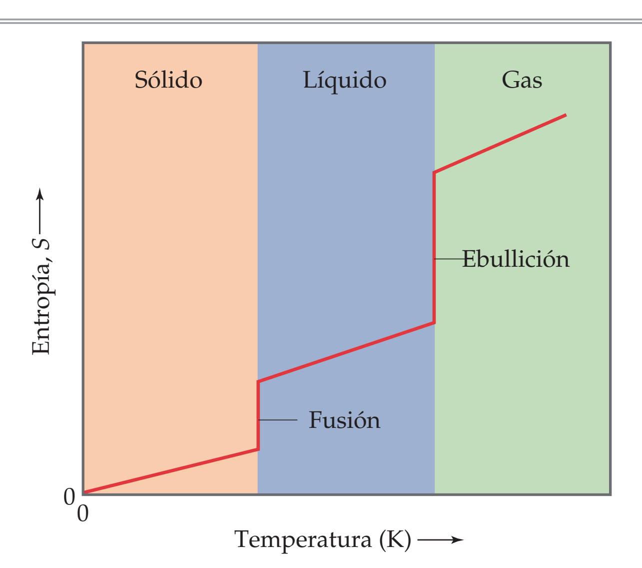


▲ **FIGURA 19.12 Desafío a la segunda ley.** La creación de estructuras complejas, como los rascacielos en la fotografía al inicio del capítulo, requiere el empleo de energía para producir orden, conociendo que simultáneamente se está incrementando la entropía del universo. Los teléfonos celulares modernos, con sus detalladas pantallas y sus complejos circuitos son un ejemplo a pequeña escala del impresionante orden que logra el ingenio humano.

19.4 CAMBIOS DE ENTROPÍA EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

En la sección 5.5 se explicó cómo se utilizaba la calorimetría para medir el ΔH de las reacciones químicas. No existe un método comparable para medir el ΔS de una reacción. Sin embargo, como la tercera ley establece un punto cero para la entropía, es posible utilizar mediciones experimentales para determinar el *valor absoluto de la entropía*, S. Para ver esquemáticamente cómo se logra esto, se revisará con mayor detalle la variación de la entropía de una sustancia en términos de la temperatura.

Se sabe que la entropía de un sólido cristalino puro a 0 K es cero y que la entropía crece conforme se incrementa la temperatura del cristal. La ▶ **FIGURA 19.13** indica que la entropía del sólido continúa aumentando de manera uniforme cuando la temperatura se incrementa hacia el punto de fusión del sólido. Cuando el sólido funde, los átomos o las moléculas son libres para moverse alrededor de todo el volumen de la sustancia. Los grados de libertad adicionales incrementan la aleatoriedad de la sustancia, aumentando así su entropía. Por lo tanto, se observa un marcado aumento en la entropía en el punto de fusión. Una vez que todo el sólido se ha fundido, la temperatura aumenta de nuevo y, con esta, la entropía.



▲ **FIGURA 19.13** **La entropía se incrementa al aumentar la temperatura.**

IMAGINE

¿Por qué la gráfica muestra saltos verticales abruptos en los puntos de fusión y ebullición?

En el punto de ebullición del líquido, ocurre otro aumento abrupto en la entropía. Este incremento puede entenderse como resultado del aumento de volumen disponible para los átomos o las moléculas conforme entran al estado gaseoso. Cuando el gas se calienta más, la entropía aumenta de manera uniforme a medida que se almacena más energía en el movimiento de traslación de los átomos o de las moléculas de gas.

Otro cambio que ocurre a elevadas temperaturas es que la distribución de las velocidades moleculares se dispersa hacia los valores más altos. [Figura 10.17*a*)] La expansión del intervalo de velocidades conduce a un incremento de la energía cinética, a un mayor desorden y, por lo tanto, a un aumento de entropía. Las conclusiones obtenidas al examinar la figura 19.13 son consistentes con lo ya visto. En general, la entropía aumenta cuando aumenta la temperatura porque el incremento en la energía de movimiento conduce a un mayor número de posibles microestados.

Las gráficas de entropía como las que aparecen en la figura 19.13 se obtienen mediante cuidadosas mediciones experimentales sobre cómo la capacidad calorífica de una sustancia (Sección 5.5) varía con la temperatura, y los datos pueden utilizarse para deducir las entropías absolutas a diferentes temperaturas. (La teoría y los métodos empleados para estas mediciones y cálculos están fuera del alcance de este libro). Usualmente, las entropías se tabulan como cantidades molares, en unidades de joules por mol-kelvin (J/mol-K).

Las entropías molares de las sustancias en sus estados estándar se conocen como **entropías molares estándar** y se designan como $S°$. El estado estándar de cualquier sustancia se define como la sustancia pura a 1 atm de presión.* La ▶ **TABLA 19.1** presenta los valores de $S°$ para varias sustancias a 298 K; el apéndice C presenta una lista más extensa.

Conviene hacer varias observaciones con respecto a los valores $S°$ de la tabla 19.1:

1. A diferencia de las entalpías de formación, las entropías molares estándar de los elementos a la temperatura de referencia de 298 K *no* son cero.
2. Las entropías molares estándar de los gases son mayores que las de los líquidos y sólidos, lo que es congruente con nuestra interpretación de las observaciones experimentales, como se representa en la figura 19.13.
3. Las entropías molares estándar, por lo general, aumentan cuando se incrementa la masa molar.
4. Las entropías molares estándar, por lo general, aumentan cuando se incrementa el número de átomos en la fórmula de una sustancia.

El punto 4 se relaciona con el movimiento molecular analizado en la sección 19.3. En general, el número de grados de libertad de una molécula aumenta cuando se incrementa el

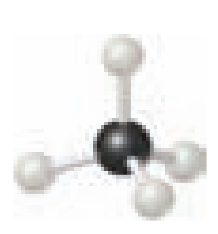
TABLA 19.1 • Entropías molares estándar de sustancias seleccionadas a 298 K

Sustancia	$S°$ (J/mol-K)
$H_2(g)$	130.6
$N_2(g)$	191.5
$O_2(g)$	205.0
$H_2O(g)$	188.8
$NH_3(g)$	192.5
$CH_3OH(g)$	237.6
$C_6H_6(g)$	269.2
$H_2O(l)$	69.9
$CH_3OH(l)$	126.8
$C_6H_6(l)$	172.8
$Li(s)$	29.1
$Na(s)$	51.4
$K(s)$	64.7
$Fe(s)$	27.23
$FeCl_3(s)$	142.3
$NaCl(s)$	72.3

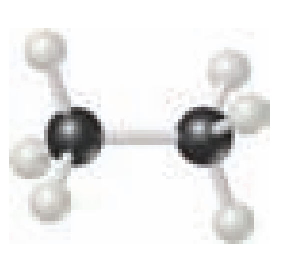
*La presión estándar utilizada en termodinámica ya no es 1 atm, sino que se basa en la unidad del SI para la presión, el pascal (Pa). La presión estándar es 10^5 Pa, una cantidad conocida como un *bar*: 1 bar = 10^5 Pa = 0.987 atm. Como 1 bar difiere de 1 atm en solo 1.3%, continuaremos refiriéndonos a la presión estándar como 1 atm.

IMAGINE

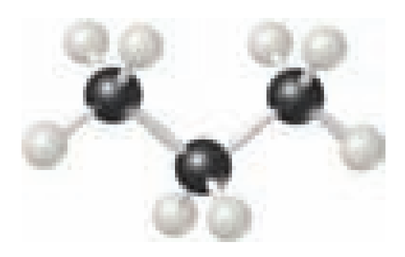
¿Qué valor de $S°$ podría esperarse para el butano, C_4H_{10}?



Metano, CH_4
$S° = 186.3$ J/mol-K



Etano, C_2H_6
$S° = 229.6$ J/mol-K



Propano, C_3H_8
$S° = 270.3$ J/mol-K

▲ **FIGURA 19.14** **La entropía se incrementa al aumentar la complejidad molecular.**

número de átomos, y por lo tanto también aumenta el número de microestados posibles. La ▲ **FIGURA 19.14** compara las entropías molares estándar de tres hidrocarburos en la fase gaseosa. Observe cómo aumenta la entropía conforme se incrementa el número de átomos en la molécula.

El cambio de entropía en una reacción química es igual a la suma de las entropías de los productos menos la suma de las entropías de los reactivos:

$$\Delta S° = \sum nS°(\text{productos}) - \sum mS°(\text{reactivos}) \quad [19.8]$$

Al igual que en la ecuación 5.31, los coeficientes n y m son los coeficientes en la ecuación química balanceada para la reacción.

EJERCICIO RESUELTO 19.5 **Cálculo de $\Delta S°$ a partir de entropías tabuladas**

Calcule el cambio en la entropía estándar del sistema, $\Delta S°$, para la síntesis de amoniaco a partir de $N_2(g)$ y $H_2(g)$ a 298 K:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

SOLUCIÓN

Análisis Se pide calcular el cambio de entropía estándar para la síntesis de $NH_3(g)$ a partir de los elementos que lo constituyen.

Estrategia Podemos realizar este cálculo utilizando la ecuación 19.8 y los valores de entropía molar estándar en la tabla 19.1 y el apéndice C.

Solución

Empleando la ecuación 19.8, se tiene

$$\Delta S° = 2S°(NH_3) - [S°(N_2) + 3S°(H_2)]$$

Al sustituir los valores de $S°$ apropiados de la tabla 19.1, resulta

$$\Delta S° = (2\text{ mol})(192.5\text{ J/mol-K}) - [(1\text{ mol})(191.5\text{ J/mol-K}) + (3\text{ mol})(130.6\text{ J/mol-K})]$$
$$= -198.3\text{ J/K}$$

Comprobación: El valor de $\Delta S°$ es negativo, lo que concuerda con nuestra predicción cualitativa basada en la disminución del número de moléculas de gas durante la reacción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Con base en las entropías molares estándar del apéndice C, calcule el cambio de entropía estándar, $\Delta S°$, para la siguiente reacción a 298 K:

$$Al_2O_3(s) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,Al(s) + 3\,H_2O(g)$$

Respuesta: 180.39 J/K

Cambios de entropía en el entorno

Los valores tabulados de entropía absoluta se utilizan para calcular el cambio de entropía estándar de un sistema, como en una reacción química, tal como acaba de explicarse. Pero, ¿qué sucede con el cambio de entropía en el entorno? En la sección 19.2 se presenta esta situación, pero es bueno revisarla ahora que se están examinando las reacciones químicas.

Debería reconocerse que el entorno de cualquier sistema sirve esencialmente como una gran fuente de calor a temperatura constante (o pozo de calor, si el calor fluye del sistema hacia el entorno). El cambio de entropía del entorno dependerá de cuánto calor absorbe o libera el sistema.

Para un proceso isotérmico, el cambio de entropía del entorno está dado por

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{-q_{\text{sis}}}{T}$$

Como para una reacción que ocurre a presión constante, q_{sis} es simplemente el cambio de entalpía de la reacción, ΔH, podemos escribir

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T} \qquad [19.9]$$

Para la reacción del ejercicio resuelto 19.5, q_{sis} es el cambio de entalpía de la reacción en condiciones estándar, $\Delta H°$, así los cambios de entropía serán los cambios de entropía estándar, $\Delta S°$. Por lo tanto, utilizando los procedimientos descritos en la sección 5.7, se tiene

$$\begin{aligned}\Delta H°_{\text{rxn}} &= 2\Delta H°_f[NH_3(g)] - 3\Delta H°_f[H_2(g)] - \Delta H°_f[N_2(g)]\\ &= 2(-46.19\text{ kJ}) - 3(0\text{ kJ}) - (0\text{ kJ}) = -92.38\text{ kJ}\end{aligned}$$

El valor negativo indica que a 298 K, la formación de amoniaco a partir de $H_2(g)$ y $N_2(g)$ es exotérmica. El entorno absorbe el calor liberado por el sistema, lo cual significa un aumento en la entropía del entorno:

$$\Delta S°_{\text{entorno}} = \frac{92.38\text{ kJ}}{298\text{ K}} = 0.310\text{ kJ/K} = 310\text{ J/K}$$

Observe que la magnitud de la entropía ganada por el entorno es mayor que la perdida por el sistema, calculada como -198.3 J/K en el ejercicio resuelto 19.5.

El cambio de entropía global para la reacción es

$$\Delta S°_{\text{univ}} = \Delta S°_{\text{sis}} + \Delta S°_{\text{entorno}} = -198.3\text{ J/K} + 310\text{ J/K} = 112\text{ J/K}$$

Como $\Delta S°_{\text{univ}}$ es positivo para cualquier reacción espontánea, este cálculo indica que cuando $NH_3(g)$, $H_2(g)$ y $N_2(g)$ están juntos a 298 K en sus estados estándar (cada uno a 1 atm de presión), la reacción se desplaza espontáneamente hacia la formación de $NH_3(g)$.

Recuerde que mientras los cálculos termodinámicos indican que la formación del amoniaco es espontánea, nada expresan sobre la velocidad a la que se forma el amoniaco. Para establecer el equilibrio en este sistema dentro de un periodo de tiempo razonable se necesita un catalizador, como se analiza en la sección 15.7.



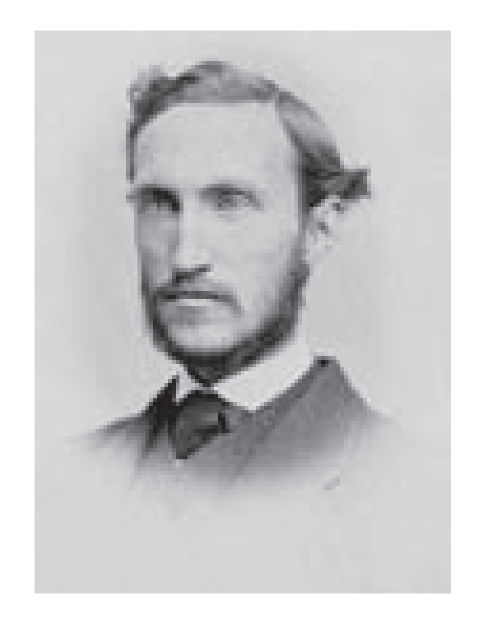
PIÉNSELO UN POCO

Si un proceso es exotérmico, ¿la entropía del entorno **1.** siempre aumenta, **2.** siempre disminuye, o **3.** algunas veces aumenta y otras disminuye, según el proceso?

19.5 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Hemos visto ejemplos de procesos endotérmicos que son espontáneos, como la disolución de nitrato de amonio en agua. (Sección 13.1) En nuestro análisis del proceso de disolución se aprendió que un proceso endotérmico espontáneo debe ir acompañado por un aumento en la entropía del sistema. Sin embargo, también se han encontrado procesos que son espontáneos y avanzan aun con una *disminución* de la entropía del sistema, como la formación altamente exotérmica del cloruro de sodio a partir de los elementos que lo componen. (Sección 8.2) Los procesos espontáneos que dan por resultado una disminución de la entropía del sistema siempre son exotérmicos. Así, la espontaneidad de una reacción parece involucrar dos conceptos termodinámicos: la entalpía y la entropía.

¿Cómo se utilizan ΔH y ΔS para predecir si una reacción dada que ocurre a temperatura y presión constantes será espontánea? Fue el matemático estadounidense J. Willard Gibbs (1839-1903) quien ideó la forma de hacerlo. Gibbs (▶ **FIGURA 19.15**) propuso una nueva



▲ **FIGURA 19.15 Josiah Willard Gibbs (1839-1903).** Gibbs fue la primera persona en obtener un doctorado en ciencias por parte de una universidad estadounidense (Yale, 1863). Desde 1871 y hasta su muerte, impartió la cátedra de física-matemática en Yale. Desarrolló gran parte de los fundamentos teóricos que dieron lugar al desarrollo de la termodinámica química.

función de estado, conocida ahora como **energía libre de Gibbs** (o simplemente **energía libre**), G, y definida como

$$G = H - TS \qquad [19.10]$$

donde T es la temperatura absoluta. Para un proceso isotérmico, el cambio en la energía libre del sistema, ΔG, es

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad [19.11]$$

En condiciones estándar, esta ecuación se vuelve

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad [19.12]$$

Para ver cómo se relaciona la función de estado G con la espontaneidad de reacción, recuerde que para una reacción que ocurre a temperatura y presión constantes,

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{entorno} = \Delta S_{sis} + \left(\frac{-\Delta H_{sis}}{T}\right)$$

donde se empleó la ecuación 19.9 para sustituir $\Delta S_{entorno}$. Multiplicando ambos lados por $(-T)$, se obtiene

$$-T\Delta S_{univ} = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis} \qquad [19.13]$$

Al comparar las ecuaciones 19.11 y 19.13, se observa que en un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes, la energía libre, ΔG, es igual a $-T\Delta S_{univ}$. Se sabe que para procesos espontáneos, ΔS_{univ} siempre es positivo y, por lo tanto, $-T\Delta S_{univ}$ siempre es negativo. Así, el signo de ΔG brinda información extremadamente valiosa sobre la espontaneidad de los procesos que ocurren a temperatura y presión constantes. Si tanto T como P son constantes, la relación entre el signo de ΔG y la espontaneidad de una reacción es como sigue:

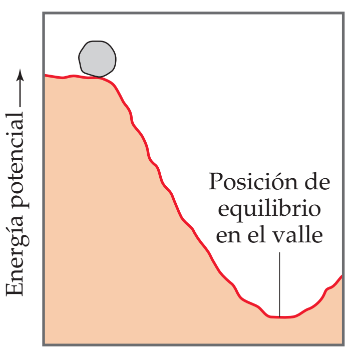
1. Si $\Delta G < 0$, la reacción es espontánea en el sentido directo.
2. Si $\Delta G = 0$, la reacción está en equilibrio.
3. Si $\Delta G > 0$, la reacción en el sentido directo no es espontánea (se debe realizar trabajo para que ocurra), pero la reacción inversa es espontánea.

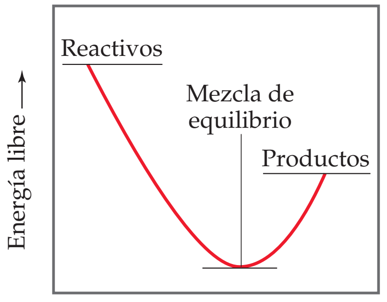
Es más conveniente emplear ΔG como un criterio de espontaneidad que utilizar ΔS_{univ}, ya que ΔG se relaciona solamente con el sistema y evita la complicación de tener que analizar el entorno.

Con frecuencia, se plantea una analogía entre el cambio de energía libre durante una reacción espontánea y el cambio de energía potencial cuando una gran roca rueda cuesta abajo por una colina (◀ **FIGURA 19.16**). La energía potencial en un campo gravitacional "dirige" la roca hasta que llega a un estado de energía potencial mínima en el valle. De manera similar, la energía libre de un sistema químico disminuye hasta que alcanza un valor mínimo. Cuando se alcanza este, existe un estado de equilibrio. *En cualquier proceso espontáneo a temperatura y presión constantes, la energía libre siempre disminuye.*

IMAGINE

Los procesos que mueven a un sistema hacia el equilibrio, ¿son espontáneos o no espontáneos?





▲ **FIGURA 19.16 Energía potencial y energía libre.** Se muestra una analogía entre el cambio de energía potencial gravitacional de una roca grande que desciende rodando por una colina y el cambio de energía libre de una reacción espontánea.

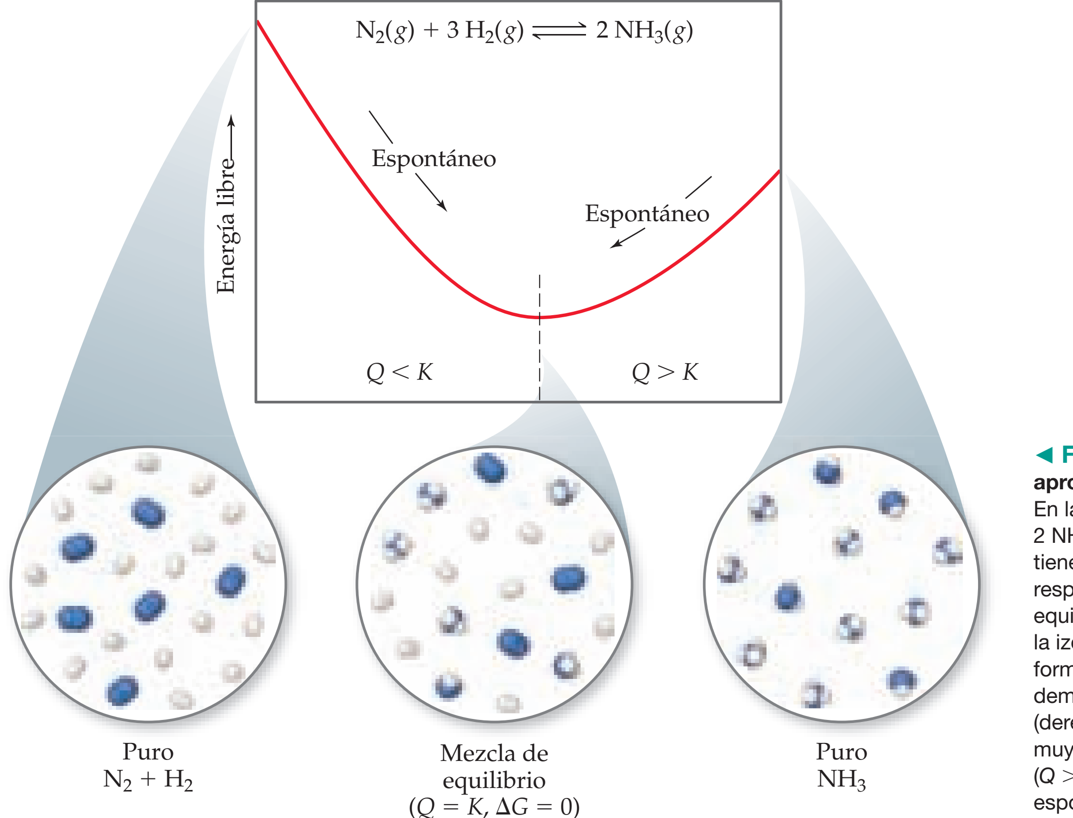
Para ilustrar estas ideas, conviene regresar al proceso Haber para la síntesis de amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno, el cual se explicó extensamente en el capítulo 15:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Imagine un recipiente de reacción que permite mantener la temperatura y la presión constantes; además, se tiene un catalizador que permite que la reacción avance a una velocidad razonable. ¿Qué ocurre cuando en el recipiente se coloca un cierto número de moles de N_2 y tres veces ese número de moles de H_2? Como se vio en la figura 15.3, el N_2 y el H_2 reaccionan espontáneamente para formar NH_3 hasta que se alcanza el equilibrio. De manera similar, la figura 15.3 muestra que al introducir al recipiente NH_3 puro, se descompone espontáneamente a N_2 y H_2 hasta alcanzar el equilibrio. En cada caso la energía libre del sistema disminuye progresivamente hacia el equilibrio, lo cual representa un mínimo en la energía libre. La ▶ **FIGURA 19.17** ilustra estos casos.

IMAGINE

¿Por qué algunas veces se dice que los procesos espontáneos que se muestran están “cuesta abajo” en energía libre?



◀ **FIGURA 19.17 Energía libre y aproximación al equilibrio.** En la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, si la mezcla de reacción tiene demasiado N_2 y H_2 con respecto al NH_3 (izquierda), el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda ($Q < K$) y el NH_3 se forma espontáneamente. Si hay demasiado NH_3 en la mezcla (derecha), el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha ($Q > K$) y el NH_3 se descompone espontáneamente en N_2 y H_2.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los criterios de espontaneidad
a) en términos de entropía y
b) de energía libre?

Este es un buen momento para recordar el significado del cociente de reacción, Q, de un sistema que no está en equilibrio. (Sección 15.6) Recuerde que cuando $Q < K$, existe un exceso de reactivos con respecto a los productos y la reacción procede espontáneamente en el sentido directo para alcanzar el equilibrio, como se observa en la figura 19.17. Cuando $Q > K$, la reacción ocurre de manera espontánea en la dirección inversa. En equilibrio, $Q = K$.

EJERCICIO RESUELTO 19.6 Cálculo del cambio de energía libre a partir de $\Delta H°$, T y $\Delta S°$

Calcule el cambio de energía libre estándar para la formación de $NO(g)$ a partir de $N_2(g)$ y $O_2(g)$ a 298 K:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g)$$

puesto que $\Delta H° = 180.7$ kJ y $\Delta S° = 24.7$ J/K. ¿La reacción es espontánea en estas condiciones?

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide calcular $\Delta G°$ para la reacción indicada (dados $\Delta H°$, $\Delta S°$ y T) y predecir si la reacción es espontánea en condiciones estándar a 298 K.

Estrategia Para calcular $\Delta G°$, se utiliza la ecuación 19.12, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. Para determinar si la reacción es espontánea en condiciones estándar, observe el signo de $\Delta G°$.

Solución

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$
$$= 180.7 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(24.7 \text{ J/K})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}}\right)$$
$$= 180.7 \text{ kJ} - 7.4 \text{ kJ}$$
$$= 173.3 \text{ kJ}$$

Como ΔG° es positivo, la reacción es no espontánea en condiciones estándar a 298 K.

Comentario Observe que fue necesario convertir las unidades del término $T\Delta S^\circ$ a kJ para poder sumarlo al término ΔH°, cuyas unidades son kJ.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una reacción en particular tiene $\Delta H^\circ = 24.6$ kJ y $\Delta S^\circ = 132$ J/K a 298 K. Calcule ΔG°. ¿La reacción es espontánea en estas condiciones?

Respuesta: $\Delta G^\circ = -14.7$ kJ; la reacción es espontánea

Energía libre estándar de formación

Recuerde que las *entalpías estándar de formación*, ΔH_f°, se definieron como el cambio de entalpía cuando una sustancia se forma a partir de sus elementos en condiciones estándar. (Sección 5.7) Las **energías libres estándar de formación**, ΔG_f°, se definen de manera similar. Como se resume en la ◀ **TABLA 19.2**, el estado estándar significa 1 atm para los gases, el sólido puro para sólidos y el líquido puro para líquidos. Para las sustancias en disolución, el estado estándar es normalmente una concentración de 1 *M*. (En un trabajo muy exacto suele ser necesario hacer ciertas correcciones, pero no debemos preocuparnos ahora por esto).

TABLA 19.2 • Convenciones utilizadas para establecer las energías libres estándar

Estado de la materia	Estado estándar
Sólido	Sólido puro
Líquido	Líquido puro
Gas	1 atm de presión
Disolución	Concentración 1 *M*
Elemento	$\Delta G_f^\circ = 0$ para un elemento en el estado estándar

La temperatura que en general se elige para fines de tabulación de datos es 25 °C, pero también se calculará ΔG° a otras temperaturas. Al igual que sucede con los calores estándar de formación, las energías libres de los elementos en sus estados estándar se fijan en cero. Esta elección arbitraria sobre un punto de referencia no tiene efecto sobre la cantidad de interés, que es la *diferencia* en la energía libre entre los reactivos y los productos.

Un listado de las energías libres estándar de formación está dado en el apéndice C.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué indica el superíndice ° cuando se le asocia con una cantidad termodinámica, como en ΔH°, ΔS° o ΔG°?

Las energías libres estándar de formación son útiles para calcular el *cambio de energía libre estándar* de los procesos químicos. El procedimiento es análogo al cálculo de ΔH° (ecuación 5.31) y ΔS° (ecuación 19.8):

$$\Delta G^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum m\Delta G_f^\circ(\text{reactivos}) \qquad [19.14]$$

EJERCICIO RESUELTO 19.7 Cálculo del cambio de energía libre estándar a partir de energías libres de formación

a) Utilice los datos del apéndice C para calcular el cambio de energía libre estándar para la reacción $P_4(g) + 6\,Cl_2(g) \longrightarrow 4\,PCl_3(g)$ a 298 K.

b) ¿Cuál es el ΔG° para la inversa de esta reacción?

SOLUCIÓN

Análisis Se pide calcular el cambio de energía libre para una reacción y entonces determinar el cambio de la energía libre de la reacción inversa.

Estrategia Buscar los valores de la energía libre para los productos y reactivos, y utilizar la ecuación 19.14: se multiplican las cantidades molares por los coeficientes en la ecuación balanceada y se resta el total para los reactivos del total correspondiente a los productos.

Solución

a) El $Cl_2(g)$ se encuentra en su estado estándar, así que ΔG_f° es cero para este reactivo. Sin embargo, el $P_4(g)$ no se encuentra en su estado estándar, por lo que ΔG_f° no es cero para este reactivo. A partir de la ecuación balanceada y de los valores en el apéndice C, se tiene

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{rxn} &= 4\,\Delta G_f^\circ[PCl_3(g)] - \Delta G_f^\circ[P_4(g)] - 6\,\Delta G_f^\circ[Cl_2(g)] \\ &= (4\text{ mol})(-269.6\text{ kJ/mol}) - (1\text{ mol})(24.4\text{ kJ/mol}) - 0 \\ &= -1102.8\text{ kJ}\end{aligned}$$

El hecho de que ΔG° sea negativo indica que una mezcla de $P_4(g)$, $Cl_2(g)$ y $PCl_3(g)$ a 25 °C, cada uno con una presión parcial de 1 atm, reaccionaría espontáneamente en el sentido directo para formar más PCl_3. Sin embargo, recuerde que el valor de ΔG° no informa sobre la velocidad de la reacción.

b) Cuando se invierte la reacción, se invierten los papeles de los reactivos y los productos. Así, al invertir la reacción, el signo de ΔG cambia en la ecuación 19.14, exactamente como el hecho de invertir la reacción cambia el signo de ΔH. (Sección 5.4) Por lo tanto, empleando el resultado del inciso *a*), se obtiene

$$4\,PCl_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6\,Cl_2(g) \qquad \Delta G^\circ = +1102.8\text{ kJ}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando los datos del apéndice C, calcule ΔG° a 298 K para la combustión de metano: $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$.

Respuesta: −800.7 kJ

EJERCICIO RESUELTO 19.8 Estimación y cálculo de ΔG°

En la sección 5.7 se utilizó la ley de Hess para calcular ΔH° en el caso de la combustión del gas propano a 298 K:

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2220\text{ kJ}$$

a) *Sin emplear datos del apéndice C*, prediga si el ΔG° de esta reacción es más o menos negativo que ΔH°. ***b***) Utilice los datos del apéndice C para calcular ΔG° en el caso de la reacción a 298 K. ¿Su predicción en el inciso *a*) fue correcta?

SOLUCIÓN

Análisis En el inciso *a*) debe predecirse el valor de ΔG° con respecto al de ΔH°, de acuerdo con la ecuación balanceada de la reacción. En el inciso *b*) se debe calcular el valor de ΔG° y compararlo con nuestra predicción cualitativa.

Estrategia El cambio de energía libre incorpora tanto el cambio de entalpía como el cambio de entropía en la reacción (ecuación 19.11), por lo que en condiciones estándar

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Para determinar si ΔG° es más o menos negativo que ΔH°, es necesario determinar el signo del término $T\Delta S^\circ$. T es la temperatura absoluta, 298 K, por lo que es un número positivo. Es posible predecir el signo de ΔS° observando la reacción.

Solución

a) Los reactivos son seis moléculas de gas, y los productos son tres moléculas de gas y cuatro moléculas de líquido. Así, el número de moléculas de gas ha disminuido significativamente durante la reacción. Utilizando las reglas generales explicadas en la sección 19.3, se espera una disminución en el número de moléculas de gas para originar una disminución en la entropía del sistema: los productos tienen menos microestados disponibles que los reactivos. Por lo tanto, se espera que ΔS° y $T\Delta S^\circ$ sean números negativos. Como se está restando $T\Delta S^\circ$, el cual es un número negativo, se predice que ΔG° es *menos negativo* que ΔH°.

b) Empleando la ecuación 19.14 y los valores del apéndice C, se tiene

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 3\Delta G_f^\circ[CO_2(g)] + 4\Delta G_f^\circ[H_2O(l)] - \Delta G_f^\circ[C_3H_8(g)] - 5\Delta G_f^\circ[O_2(g)] \\ &= 3\text{ mol}(-394.4\text{ kJ/mol}) + 4\text{ mol}(-237.13\text{ kJ/mol}) - \\ &\qquad 1\text{ mol}(-23.47\text{ kJ/mol}) - 5\text{ mol}(0\text{ kJ/mol}) = -2108\text{ kJ}\end{aligned}$$

Observe que se ha tenido cuidado de utilizar el valor de ΔG_f° para el $H_2O(l)$. Como en el cálculo de los valores de ΔH, las fases de los reactivos y productos son importantes. Como se predijo, el ΔG° es menos negativo que el ΔH° debido a la disminución de la entropía durante la reacción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para la combustión del propano a 298 K, $C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g)$, ¿esperaría que el ΔG° fuera más o menos negativo que el ΔH°?

Respuesta: más negativo

UNA MIRADA DE CERCA

¿QUÉ TIENE DE "LIBRE" LA ENERGÍA LIBRE?

La energía libre de Gibbs es una cantidad termodinámica notable. Debido a que muchas reacciones químicas se realizan en condiciones de presión y temperatura casi constantes, los químicos, bioquímicos e ingenieros utilizan el signo y la magnitud de ΔG como herramientas excepcionalmente útiles para el diseño de reacciones químicas y bioquímicas. En lo que resta de este capítulo y del libro se verán ejemplos de la utilidad de ΔG.

Con frecuencia se presentan dos preguntas en relación con la energía libre de Gibbs: ¿por qué el signo de ΔG informa sobre la espontaneidad de las reacciones, y qué tiene de "libre" la energía libre? Aquí se consideran estas dos preguntas empleando conceptos estudiados en el capítulo 5 y previamente en este capítulo.

En la sección 19.2 se vio que la segunda ley de la termodinámica rige la espontaneidad del proceso. Sin embargo, con la finalidad de aplicar la segunda ley (ecuaciones 19.4) se debe determinar ΔS_{univ}, que normalmente es difícil de evaluar. Pero, cuando T y P son constantes, es posible relacionar ΔS_{univ} con los cambios en entropía y entalpía del *sistema*, mediante la sustitución de la expresión de la ecuación 19.9 para $\Delta S_{entorno}$ en la ecuación 19.4:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{entorno} = \Delta S_{sis} + \left(\frac{-\Delta H_{sis}}{T}\right) \quad [19.15]$$

(T, P constantes)

Así, a temperatura y presión constantes, la segunda ley queda:

$$\textit{Proceso reversible:} \quad \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \frac{\Delta H_{sis}}{T} = 0$$

$$\textit{Proceso irreversible:} \quad \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \frac{\Delta H_{sis}}{T} > 0 \quad [19.16]$$

(T, P constantes)

Ahora puede observarse la relación entre ΔG_{sist} (o simplemente ΔG) y la segunda ley. De la ecuación 19.11 se conoce que $\Delta G = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis}$. Si la ecuación 19.16 se multiplica por $-T$ y ahí se hacen algunos reacomodos, se logra la siguiente conclusión:

$$\textit{Proceso reversible:} \quad \Delta G = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis} = 0$$

$$\textit{Proceso irreversible:} \quad \Delta G = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis} < 0 \quad [19.17]$$

(T, P constantes)

Las ecuaciones 19.7 permiten utilizar el signo de ΔG para concluir si una reacción es espontánea, no espontánea, o si está en equilibrio. Cuando $\Delta G < 0$, un proceso es irreversible y, por lo tanto, espontáneo. Cuando $\Delta G = 0$, el proceso es reversible y, entonces, está en equilibrio. Si un proceso tiene $\Delta G > 0$, el proceso inverso tendrá $\Delta G < 0$; en consecuencia, el proceso así escrito es no espontáneo, pero su reacción inversa será irreversible y espontánea.

La magnitud de ΔG también es significativa. Una reacción en la que ΔG es grande y negativo, como en la combustión de la gasolina, es mucho más capaz de realizar trabajo sobre el entorno que una reacción en la que ΔG es pequeño y negativo, como el hielo al fundirse a temperatura ambiente. En efecto, la termodinámica indica que *el cambio de energía libre de un proceso, ΔG, es igual al máximo trabajo útil que puede realizar el sistema sobre su entorno durante un proceso espontáneo que ocurre a temperatura y presión constantes*:

$$\Delta G = -w_{máx} \quad [19.18]$$

(Recuerde nuestra convención de signos de la tabla 5.1: el trabajo efectuado *por* un sistema es negativo). En otras palabras, ΔG da el límite teórico de cuánto trabajo puede realizar un proceso.

Esta relación de la ecuación 19.18 explica por qué ΔG se conoce como energía *libre*: es la porción del cambio de energía de una reacción espontánea que es libre de realizar trabajo útil. La energía restante entra al ambiente como calor. Por ejemplo, el máximo trabajo teórico obtenido de la combustión de la gasolina está dado por el valor de ΔG para la reacción de combustión. En promedio, los motores de combustión interna estándar son ineficientes al utilizar este trabajo potencial: se pierde más de 60% del trabajo potencial (principalmente como calor) al convertir la energía química de la gasolina a energía mecánica para mover un vehículo (▼ **FIGURA 19.18**). Cuando se consideran otras pérdidas, tiempo muerto, frenado, arrastre aerodinámico, etcétera, solo 15% del trabajo potencial de la gasolina se emplea para mover el auto. Avances en el diseño de automotores, como la tecnología híbrida, motores diesel eficientes y nuevos materiales ligeros, tienen la posibilidad de incrementar el porcentaje de trabajo útil obtenido de la gasolina.

Para procesos no espontáneos ($\Delta G > 0$), el cambio de energía libre es una medida de la *mínima* cantidad de trabajo que debe realizarse para lograr que el proceso ocurra. En la realidad, siempre debe hacerse más que esta cantidad mínima teórica, debido a las ineficiencias en la forma en que ocurre el cambio.



▶ **FIGURA 19.18 Pérdida de energía en automóviles.** Muy poca energía química proveniente de la gasolina se utiliza para poner en movimiento un automóvil.

19.6 ENERGÍA LIBRE Y TEMPERATURA

Las tabulaciones de ΔG_f°, como las del apéndice C, permiten calcular el ΔG° para reacciones a temperatura estándar de 25 °C; sin embargo, con frecuencia interesa analizar reacciones a otras temperaturas. Para ver cómo ΔG se ve afectado por la temperatura, analice de nuevo la ecuación 19.11:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \underbrace{\Delta H}_{\text{Término de entalpía}} + \underbrace{(-T\Delta S)}_{\text{Término de entropía}}$$

Observe que hemos escrito la expresión de ΔG como una suma de dos contribuciones, un término de entalpía, ΔH, y un término de entropía, $-T\Delta S$. Como el valor de $-T\Delta S$ depende directamente de la temperatura absoluta T, ΔG varía con la temperatura. Se sabe que el término de entalpía, ΔH, puede ser positivo o negativo, y que T es un número positivo en todas las temperaturas diferentes del cero absoluto. El término de entropía, $-T\Delta S$, también puede ser positivo o negativo. Cuando ΔS es positivo, lo cual significa que el estado final tiene mayor aleatoriedad (un mayor número de microestados) que el estado inicial, el término $-T\Delta S$ es negativo. Cuando ΔS es negativo, el término $-T\Delta S$ es positivo.

El signo de ΔG, que indica si un proceso es espontáneo, depende de los signos y de las magnitudes de ΔH y $-T\Delta S$. Las diversas combinaciones de signos de ΔH y $-T\Delta S$ se presentan en la ▼ **TABLA 19.3**.

Observe en la tabla 19.3 que cuando ΔH y $-T\Delta S$ tienen signos opuestos, el signo de ΔG depende de las magnitudes de estos dos términos. En estos casos, la temperatura es una consideración importante. Por lo general, ΔH y ΔS cambian muy poco con la temperatura. Sin embargo, el valor de T afecta directamente la magnitud de $-T\Delta S$. Conforme aumenta la temperatura, crece la magnitud del término $-T\Delta S$, y este término se vuelve relativamente más importante para determinar el signo y la magnitud de ΔG.

Como ejemplo, considere una vez más la fusión del hielo para formar agua líquida a 1 atm de presión:

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H > 0, \Delta S > 0$$

Este proceso es endotérmico, lo cual significa que ΔH es positivo. La entropía aumenta durante el proceso, entonces ΔS es positivo, y así $-T\Delta S$ es negativo. A temperaturas por debajo de los 0 °C (273 K), la magnitud de ΔH es mayor que la de $-T\Delta S$. Por lo tanto, el término positivo de entalpía domina, y ΔG es positivo. Este valor positivo de ΔG significa que la fusión del hielo no es espontánea a $T < 0$ °C, justo como lo indica nuestra experiencia diaria; en cambio, el proceso inverso, la congelación de agua líquida para formar hielo, es espontánea a estas temperaturas.

¿Qué ocurre a temperaturas mayores que 0 °C? Conforme aumenta la temperatura, también se incrementa la magnitud de $-T\Delta S$. Cuando $T > 0$ °C, la magnitud de $-T\Delta S$ es mayor que la magnitud de ΔH, lo cual significa que el término $-T\Delta S$ domina y ΔG es negativo. El valor negativo de ΔG indica que la fusión del hielo es espontánea a $T > 0$ °C.

En el punto de fusión normal del agua, $T = 0$ °C, las dos fases están en equilibrio. Recuerde que $\Delta G = 0$ en equilibrio; a $T = 0$ °C, ΔH y $-T\Delta S$ son iguales en magnitud y opuestos en signo, así que se cancelan para dar $\Delta G = 0$.

TABLA 19.3 • Cómo los signos de ΔH y ΔS afectan la espontaneidad de la reacción

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Características de la reacción	Ejemplo
−	+	−	−	Espontánea a todas las temperaturas	$2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g)$
+	−	+	+	No espontánea a todas las temperaturas	$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g)$
−	−	+	+ o −	Espontánea a bajas T; no espontánea a altas T	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s)$
+	+	−	+ o −	Espontánea a altas T; no espontánea a bajas T	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$

PIÉNSELO UN POCO

El punto de ebullición normal del benceno es 80 °C. A 100 °C y 1 atm, ¿cuál término es mayor en magnitud para la evaporación del benceno, ΔH o $T\Delta S$?

Nuestro análisis de la dependencia de ΔG con respecto a la temperatura también es importante para los cambios de energía libre estándar. Se pueden calcular los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ a 298 K a partir de los datos del apéndice C. Si se supone que estos valores no cambian con la temperatura, entonces se puede utilizar la ecuación 19.12 para estimar $\Delta G°$ a temperaturas distintas de 298 K.

EJERCICIO RESUELTO 19.9 Cómo determinar el efecto de la temperatura sobre la espontaneidad

El proceso Haber para la producción de amoniaco involucra el equilibrio

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para esta reacción no cambian con la temperatura. ***a***) Prediga el sentido en el que $\Delta G°$ de esta reacción cambia con un aumento de temperatura. ***b***) Calcule $\Delta G°$ a 25 °C y 500 °C.

SOLUCIÓN

Análisis En el inciso *a*) debemos predecir la dirección en la que $\Delta G°$ cambia conforme aumenta la temperatura. En el inciso *b*) se necesita determinar el $\Delta G°$ de la reacción a dos temperaturas.

Estrategia Puede responderse *a*) determinando el signo de ΔS para la reacción y después utilizar esa información para analizar la ecuación 19.12. En el inciso *b*), primero se calcula $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción mediante los datos del apéndice C y entonces se emplea la ecuación 19.12 para calcular $\Delta G°$.

Solución

a) La dependencia de $\Delta G°$ con respecto a la temperatura proviene del término de entropía de la ecuación 19.12, $\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$. Se espera que $\Delta S°$ para esta reacción sea negativo porque el número de moléculas de gas es menor en los productos. Como $\Delta S°$ es negativo, entonces $-T\Delta S°$ es positivo y crece al aumentar la temperatura. Como resultado, $\Delta G°$ se vuelve menos negativo (o más positivo) con un incremento de temperatura. Así, la fuerza impulsora para la producción de NH_3 se vuelve más pequeña al aumentar la temperatura.

b) Se calculó $\Delta H°$ para esta reacción en el ejercicio resuelto 15.14 y $\Delta S°$ en el ejercicio resuelto 19.5: $\Delta H° = -92.38$ kJ y $\Delta S° = -198.3$ J/K. Si se supone que estos valores no cambian con la temperatura, es posible calcular $\Delta G°$ a cualquier temperatura mediante la ecuación 19.12. Para $T = 25$ °C $= 298$ K resulta:

$$\Delta G° = -92.38\text{ kJ} - (298\text{ K})(-198.3\text{ J/K})\left(\frac{1\text{ kJ}}{1000\text{ J}}\right)$$
$$= -92.38\text{ kJ} + 59.1\text{ kJ} = -33.3\text{ kJ}$$

Para $T = 500$ °C $= 773$ K, se tiene

$$\Delta G° = -92.38\text{ kJ} - (773\text{ K})\left(-198.3\frac{\text{J}}{\text{K}}\right)\left(\frac{1\text{ kJ}}{1000\text{ J}}\right)$$
$$= -92.38\text{ kJ} + 153\text{ kJ} = 61\text{ kJ}$$

Observe que fue necesario convertir las unidades de $-T\Delta S°$ a kJ en ambos cálculos para así poder sumar este término a $\Delta H°$, el cual tiene unidades de kJ.

Comentario Un aumento de temperatura de 298 K a 773 K modifica $\Delta G°$ de -33.3 kJ a $+61$ kJ. De hecho, el resultado a 773 K supone que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no cambian con la temperatura. No obstante que estos valores cambian ligeramente con la temperatura, el resultado a 773 K debería ser una aproximación razonable.

El aumento positivo de $\Delta G°$ con un aumento de T concuerda con nuestra predicción en el inciso *a*). Nuestro resultado indica que en una mezcla de $N_2(g)$, $H_2(g)$ y $NH_3(g)$, cada uno presente a una presión parcial de 1 atm, el $N_2(g)$ y el $H_2(g)$ reaccionan espontáneamente a 298 K para formar más $NH_3(g)$. A 773 K, el valor positivo de $\Delta G°$ expresa que la reacción inversa es espontánea. Así, cuando la mezcla de estos gases, cada uno a una presión parcial de 1 atm, se calienta a 773 K, algo del $NH_3(g)$ se descompone espontáneamente en $N_2(g)$ y $H_2(g)$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) Utilizando las entalpías estándar de formación y las entropías estándar del apéndice C, calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ a 298 K para la reacción: $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$. ***b***) Utilice sus valores del inciso *a*) para estimar $\Delta G°$ a 400 K.

Respuestas: ***a***) $\Delta H° = -196.6$ kJ, $\Delta S° = -189.6$ J/K; ***b***) $\Delta G° = -120.8$ kJ

19.7 ENERGÍA LIBRE Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En la sección 19.5 se vio una relación especial entre ΔG y el equilibrio: Para un sistema en equilibrio, $\Delta G = 0$. También se ha expuesto cómo utilizar datos termodinámicos tabulados para calcular valores del cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$. En esta sección final, se aprenderán dos formas adicionales para emplear la energía libre en el análisis de reacciones químicas: utilizando $\Delta G°$ para determinar ΔG en condiciones *no estándar* y relacionando los valores de $\Delta G°$ y K para una reacción.

Energía libre en condiciones no estándar

En la tabla 19.2 aparece el conjunto de condiciones estándar que corresponden a los valores de $\Delta G°$. Para cualquier proceso químico, la relación entre el cambio de energía libre en condiciones estándar, $\Delta G°$, y el cambio de energía libre en cualesquiera otras condiciones, ΔG, está dada por

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \qquad [19.19]$$

En esta ecuación, R es la constante del gas ideal, 8.314 J/mol-K; T es la temperatura absoluta; y Q es el cociente de reacción para la mezcla de reacción de interés. (Sección 15.6) En condiciones estándar, las concentraciones de todos los reactivos y productos son iguales a 1. Así, en condiciones estándar $Q = 1$, $\ln Q = 0$, y la ecuación 19.19 se reduce a $\Delta G = \Delta G°$ en condiciones estándar, como debería ser.

EJERCICIO RESUELTO 19.10 **Cómo relacionar ΔG con un cambio de fase en el equilibrio**

a) Escriba la ecuación química que define el punto de ebullición normal del tetracloruro de carbono líquido, $CCl_4(l)$. ***b***) ¿Cuál es el valor de $\Delta G°$ para el equilibrio del inciso *a*)? ***c***) Utilice los datos del apéndice C y la ecuación 19.12 para estimar el punto de ebullición normal del CCl_4.

SOLUCIÓN

Análisis ***a***) Debe escribirse una ecuación química que describa el equilibrio físico entre CCl_4 líquido y gaseoso en el punto de ebullición normal. ***b***) Debe determinarse el valor de $\Delta G°$ para el CCl_4, en el equilibrio con su vapor en el punto de ebullición normal. ***c***) Debe estimarse el punto de ebullición normal del CCl_4, con base en los datos termodinámicos disponibles.

Estrategia ***a***) La ecuación química es el cambio de estado de líquido a gas. ***b***) Es necesario analizar la ecuación 19.19 en el equilibrio ($\Delta G = 0$), y para ***c***) se puede utilizar la ecuación 19.12 para calcular T cuando $\Delta G = 0$.

Solución

a) El punto de ebullición normal es la temperatura a la cual un líquido puro está en equilibrio con su vapor a una presión de 1 atm:

$$CCl_4(l) \rightleftharpoons CCl_4(g) \qquad P = 1 \text{ atm}$$

b) En el equilibrio, $\Delta G = 0$. En cualquier equilibrio del punto de ebullición normal, el líquido y el vapor se encuentran en sus estados estándar de líquido puro y vapor a 1 atm (tabla 19.2). Como consecuencia, $Q = 1$, $\ln Q = 0$ y $\Delta G = \Delta G°$ para este proceso. Se concluye que $\Delta G° = 0$ para el equilibrio involucrado en el punto de ebullición normal de cualquier líquido. (También se encontraría que $\Delta G° = 0$ para los equilibrios relevantes a los puntos de fusión normal y a los puntos de sublimación normal).

c) Al combinar la ecuación 19.12 con el resultado del inciso *b*), se observa que la igualdad en el punto de ebullición normal, T_{eb}, del $CCl_4(l)$ (o cualquier otro líquido puro) es

$$\Delta G° = \Delta H° - T_{eb}\Delta S° = 0$$

Al despejar T_{eb} en la ecuación, se obtiene

$$T_{eb} = \Delta H°/\Delta S°$$

En sentido estricto, se necesitan los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para el equilibrio $CCl_4(l)$-$CCl_4(g)$ en el punto de ebullición normal para realizar este cálculo. Sin embargo, se puede *estimar* el punto de ebullición utilizando los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para el CCl_4 a 298 K, los cuales se obtienen del apéndice C y de las ecuaciones 5.31 y 19.8:

$$\Delta H° = (1 \text{ mol})(-106.7 \text{ kJ/mol}) - (1 \text{ mol})(-139.3 \text{ kJ/mol}) = +32.6 \text{ kJ}$$
$$\Delta S° = (1 \text{ mol})(309.4 \text{ J/mol-K}) - (1 \text{ mol})(214.4 \text{ J/mol-K}) = +95.0 \text{ J/K}$$

Como se esperaba, el proceso es endotérmico ($\Delta H > 0$) y se produce un gas, incrementando así la entropía ($\Delta S > 0$). Ahora se emplean estos valores para estimar T_{eb} para el $CCl_4(l)$:

$$T_{eb} = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \left(\frac{32.6 \text{ kJ}}{95.0 \text{ J/K}}\right)\left(\frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}\right) = 343 \text{ K} = 70 \text{ °C}$$

Observe que se utilizó el factor de conversión entre joules y kilojoules para hacer coincidir las unidades de $\Delta H°$ y $\Delta S°$.

Comprobación El punto de ebullición normal experimental del $CCl_4(l)$ es 76.5 °C. La pequeña desviación de nuestra estimación con respecto al valor experimental se debe a la suposición de que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no cambian con la temperatura.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice los datos del apéndice C para estimar el punto de ebullición normal, en K, para el bromo elemental, $Br_2(l)$. (El valor experimental está dado en la figura 11.5).

Respuesta: 330 K

Cuando las concentraciones de los reactivos y productos no son estándar, debe calcularse el valor de Q para determinar ΔG. En el ejercicio resuelto 19.11 se ilustra cómo hacer esto. Por lo tanto, a estas alturas de nuestra explicación se vuelve importante observar las unidades empleadas para calcular Q con la ecuación 19.19. La convención utilizada para estados estándar se emplea al aplicar esta ecuación: al determinar el valor de Q, las concentraciones de los gases siempre se expresan como presiones parciales en atmósferas, y los solutos se expresan como sus concentraciones en molaridades.

EJERCICIO RESUELTO 19.11 Cálculo del cambio de energía libre en condiciones no estándar

Calcule ΔG a 298 K para una mezcla de reacción de N_2 1.0 atm, H_2 3.0 atm y NH_3 0.50 atm, involucrando el proceso Haber:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

SOLUCIÓN

Análisis Se pide calcular ΔG en condiciones no estándar.

Estrategia Hay que utilizar la ecuación 19.19 para calcular ΔG. Para hacerlo, se requiere calcular el valor del cociente de reacción Q para las presiones parciales especificadas; para ello, se emplea la forma de las presiones parciales de la ecuación 15.23: $Q = [D]^d[E]^e/[A]^a[B]^b$. Entonces se utiliza una tabla de energías libres estándar de formación para evaluar $\Delta G°$.

Solución La forma de las presiones parciales de la ecuación 15.23 da

$$Q = \frac{P_{NH_3}{}^2}{P_{N_2}P_{H_2}{}^3} = \frac{(0.50)^2}{(1.0)(3.0)^3} = 9.3 \times 10^{-3}$$

En el ejercicio resuelto 19.9 se calculó $\Delta G° = -33.3$ kJ para esta reacción. Sin embargo, deben cambiarse las unidades de esta cantidad para aplicar la ecuación 19.19. Para que las unidades de la ecuación 19.19 funcionen, se utilizará kJ/mol como nuestras unidades para $\Delta G°$, donde "por mol" significa "por mol de la reacción como está escrita". Así, $\Delta G° = -33.3$ kJ/mol implica por 1 mol de N_2, por 3 moles de H_2 y por 2 moles de NH_3.

Ahora se emplea la ecuación 19.19 para calcular ΔG con estas condiciones no estándar:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G° + RT\ln Q\\ &= (-33.3\text{ kJ/mol}) + (8.314\text{ J/mol-K})(298\text{ K})(1\text{ kJ}/1000\text{ J})\ln(9.3 \times 10^{-3})\\ &= (-33.3\text{ kJ/mol}) + (-11.6\text{ kJ/mol}) = -44.9\text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Comentario Se observa que ΔG se vuelve más negativo conforme las presiones de N_2, H_2 y NH_3 cambian de 1.0 atm (condiciones estándar, $\Delta G°$) a 1.0 atm, 3.0 atm y 0.50 atm, respectivamente. El valor más negativo de ΔG indica una "fuerza impulsora" más grande para producir NH_3.

Se podría haber hecho la misma predicción con base en el principio de Le Châtelier. (Sección 15.7) De acuerdo con las condiciones estándar, se ha incrementado la presión de un reactivo (H_2) y ha disminuido la presión del producto (NH_3). El principio de Le Châtelier predice que ambos cambios deben desplazar la reacción hacia el lado de los productos y, por consiguiente, formar más NH_3.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule ΔG a 298 K para la reacción Haber si la mezcla de reacción consiste en N_2 0.50 atm, H_2 0.75 atm y NH_3 2.0 atm.

Respuesta: -26.0 kJ/mol

Relación entre ΔG° y K

Ahora podemos utilizar la ecuación 19.19 para deducir la relación entre ΔG° y la constante de equilibrio, K. En el equilibrio, $\Delta G = 0$ y $Q = K$. Así, en el equilibrio, la ecuación 19.19 se transforma como sigue:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad [19.20]$$

Al resolver la ecuación 19.20 para K, se obtiene una expresión que permite calcular K si se conoce el valor de ΔG°:

$$\ln K = \frac{\Delta G^\circ}{-RT}$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} \qquad [19.21]$$

Como es usual, es necesario tener cuidado al elegir las unidades. En las ecuaciones 19.20 y 19.21 de nuevo se expresa ΔG° en kJ/mol. En la expresión de la constante de equilibrio, se emplean atmósferas para las presiones de los gases y molaridades para disoluciones; en la expresión no aparecen sólidos, líquidos ni disolventes. (Sección 15.4) Así, para reacciones en fase gaseosa la constante de equilibrio es K_p, y para reacciones en disolución es K_c. (Sección 15.2)

En la ecuación 19.20 se observa que si ΔG° es negativo, entonces ln K debe ser positivo, lo cual significa que $K > 1$. Por lo tanto, cuanto más negativo es ΔG°, más grande es K. Por el contrario, si ΔG° es positivo, entonces ln K es negativo, implicando que $K < 1$. La ▶ TABLA 19.4 resume estas relaciones.

TABLA 19.4 • Relación entre ΔG° y K a 298 K

ΔG° (kJ/mol)	K
+200	8.7×10^{-36}
+100	3.0×10^{-18}
+50	1.7×10^{-9}
+10	1.8×10^{-2}
+1.0	6.7×10^{-1}
0	1.0
−1.0	1.5
−10	5.7×10^{1}
−50	5.8×10^{8}
−100	3.4×10^{17}
−200	1.1×10^{35}

EJERCICIO RESUELTO 19.12 Cálculo de la constante de equilibrio a partir de ΔG°

El cambio de energía libre estándar para el proceso Haber a 25 °C se obtuvo en el ejercicio resuelto 19.9 para la reacción Haber:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta G^\circ = -33.3 \text{ kJ/mol} = -33{,}300 \text{ J/mol}$$

Con base en este valor de ΔG°, calcule la constante de equilibrio para el proceso a 25 °C.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide calcular K para una reacción, dado ΔG°.

Estrategia Se utiliza la ecuación 19.21 para determinar K.

Solución Recordando el uso de la temperatura absoluta para T en la ecuación 19.21 y la magnitud adecuada de R de acuerdo con las unidades, se tiene

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-(-33{,}300 \text{ J/mol})/(8.314 \text{ J/mol-K})(298 \text{ K})} = e^{13.4} = 7 \times 10^5$$

Comentario Esta es una constante de equilibrio grande, lo cual indica que el producto, NH_3, está muy favorecido en la mezcla de equilibrio a 25 °C. Las constantes de equilibrio para la reacción Haber a temperaturas en el intervalo de 300 a 600 °C, dadas en la tabla 15.2, son mucho más pequeñas que el valor a 25 °C. Resulta claro que una baja temperatura de equilibrio favorece la producción de amoniaco, más que una temperatura elevada. Sin embargo, el proceso Haber se lleva a cabo a altas temperaturas porque la reacción es extremadamente lenta a temperatura ambiente.

Recuerde La termodinámica puede indicar la dirección y el alcance de una reacción, pero no dice nada acerca de la velocidad a la que ocurrirá. Si hubiera un catalizador que permitiera que la reacción avanzara a una velocidad rápida a temperatura ambiente, no se necesitarían altas presiones para forzar el equilibrio hacia el NH_3.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice los datos del apéndice C para calcular ΔG° y K a 298 para la reacción $H_2(g) + Br_2(l) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$.

Respuesta: $\Delta G^\circ = -106.4$ kJ/mol, $K = 4 \times 10^{18}$

LA QUÍMICA Y LA VIDA

CÓMO IMPULSAR LAS REACCIONES NO ESPONTÁNEAS

Muchas reacciones químicas deseables, incluyendo un gran número que son fundamentales para los sistemas vivos, no son espontáneas tal como se escriben. Por ejemplo, considere la extracción de cobre metálico a partir del mineral *calcocita*, el cual contiene Cu_2S. La descomposición del Cu_2S en sus elementos no es espontánea:

$$Cu_2S(s) \longrightarrow 2\,Cu(s) + S(s) \qquad \Delta G^\circ = +86.2 \text{ kJ}$$

Como ΔG° es muy positivo, no puede obtenerse $Cu(s)$ directamente a través de esta reacción. En vez de ello, se debe encontrar alguna forma de "realizar trabajo" sobre la reacción, para forzarla a que ocurra tal como se desea. Esto se logra acoplando la reacción con otra, de tal forma que la reacción general *sea* espontánea. Por ejemplo, visualicemos al $S(s)$ reaccionando con $O_2(g)$ para formar $SO_2(g)$:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta G^\circ = -300.4 \text{ kJ}$$

Acoplando estas reacciones, puede extraerse mucho del cobre metálico vía una reacción espontánea:

$$Cu_2S(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Cu(s) + SO_2(g)$$
$$\Delta G^\circ = (+86.2 \text{ kJ}) + (-300.4 \text{ kJ}) = -214.2 \text{ kJ}$$

En esencia, se utilizó la reacción espontánea del $S(s)$ con $O_2(g)$ con la finalidad de suministrar la energía libre necesaria para extraer el cobre metálico del mineral.

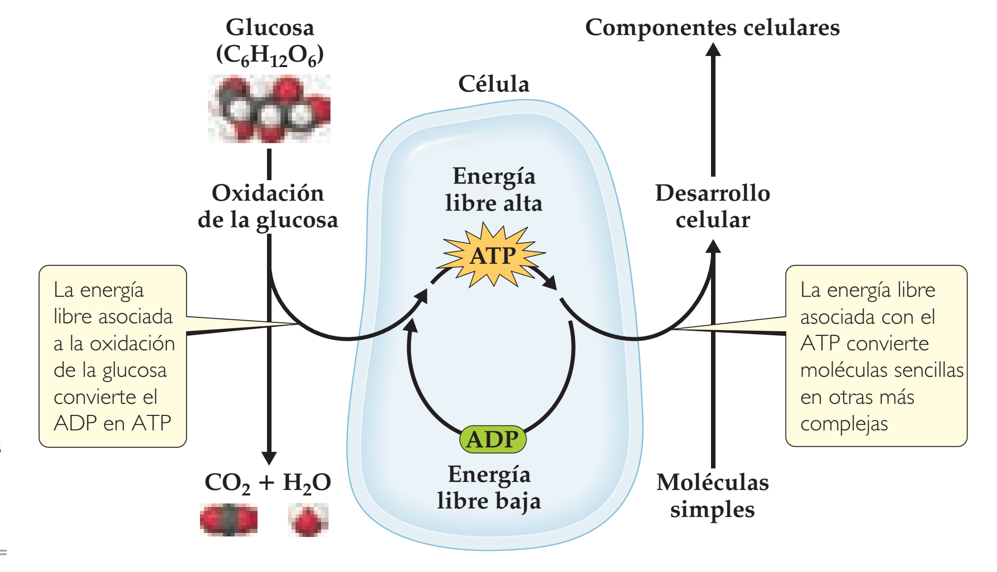
Los sistemas biológicos emplean el mismo principio de utilizar reacciones espontáneas para impulsar las que no son espontáneas. Muchas de las reacciones bioquímicas que son esenciales para la formación y el mantenimiento de estructuras biológicas altamente ordenadas no son espontáneas. Se consigue que estas reacciones necesarias se lleven a cabo acoplándolas con reacciones espontáneas que liberan energía. El metabolismo de los alimentos es la fuente habitual de la energía libre necesaria para realizar el trabajo de mantener los sistemas biológicos. Por ejemplo, la oxidación completa del azúcar *glucosa*, $C_6H_{12}O_6$, en CO_2 y H_2O genera energía libre considerable:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$
$$\Delta G^\circ = -2880 \text{ kJ}$$

Esta energía se utiliza para impulsar reacciones no espontáneas en el cuerpo. Sin embargo, se necesita un medio para transportar la energía liberada por el metabolismo de la glucosa hacia las reacciones que requieren energía. Una forma, que se muestra en la ▼ **FIGURA 19.19**, involucra la interconversión del trifosfato de adenosina (ATP, por las siglas de *adenosine triphosphate*) y el difosfato de adenosina (ADP, por las siglas de *adenosine diphosphate*), moléculas que se relacionan con las estructuras básicas de los ácidos nucleicos. La conversión de ATP en ADP libera energía libre ($\Delta G^\circ = -30.5$ kJ) que puede utilizarse para impulsar otras reacciones.

En el cuerpo humano, el metabolismo de la glucosa ocurre a través de una serie de reacciones complejas, la mayoría de las cuales aportan energía libre. Esta aportación se utiliza en parte para convertir de nuevo ADP de menor energía en ATP de mayor energía. Así, las conversiones entre ATP y ADP se emplean para almacenar energía durante el metabolismo, la cual se libera cuando es necesario para impulsar reacciones no espontáneas en el cuerpo. Si toma un curso de bioquímica, tendrá la oportunidad de aprender más sobre la notable secuencia de reacciones que permite transportar la energía libre a todo el cuerpo humano.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 19.102 y 19.103



► **FIGURA 19.19 Representación esquemática de los cambios de energía libre durante el metabolismo celular.** La energía libre de la oxidación de glucosa en CO_2 y H_2O se utiliza para convertir ADP en el ATP más energético. Después el ATP se emplea, cuando es necesario, como una fuente de energía para impulsar reacciones no espontáneas, como la conversión de moléculas simples en componentes celulares más complejos.

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO **Conjunción de conceptos**

Considere las sales sencillas NaCl(*s*) y AgCl(*s*). Se analizarán los equilibrios en los cuales estas sales se disuelven en agua para formar disoluciones acuosas de iones:

$$NaCl(s) \rightleftharpoons Na^{+}(ac) + Cl^{-}(ac)$$

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(ac) + Cl^{-}(ac)$$

***a*)** Calcule el valor de $\Delta G°$ a 298 K para cada una de las reacciones anteriores. ***b*)** Los dos valores del inciso *a*) son muy distintos. ¿Esta diferencia se debe principalmente al término de entalpía o al término de entropía del cambio de energía libre estándar? ***c*)** Utilice los valores de $\Delta G°$ para calcular los valores de K_{ps} para las dos sales a 298 K. ***d*)** Al cloruro de sodio se le considera una sal soluble, mientras que al cloruro de plata se le considera insoluble. ¿Estas descripciones son congruentes con las respuestas al inciso *c*)? ***e*)** ¿Cómo cambiará el $\Delta G°$ del proceso de disolución de estas sales con un aumento de *T*? ¿Qué efecto debería tener este cambio sobre la solubilidad de las sales?

SOLUCIÓN

***a*)** Se utilizará la ecuación 19.14 junto con los valores de $\Delta G_f°$ del apéndice C para calcular los valores de $\Delta G°_{disoln}$ para cada equilibrio. (Al igual que en la sección 13.1, se emplea el subíndice "disoln" para indicar que estas son cantidades termodinámicas para la formación de una disolución). Se encuentra que

$$\Delta G°_{disoln}(NaCl) = (-261.9 \text{ kJ/mol}) + (-131.2 \text{ kJ/mol}) - (-384.0 \text{ kJ/mol})$$
$$= -9.1 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta G°_{disoln}(AgCl) = (+77.11 \text{ kJ/mol}) + (-131.2 \text{ kJ/mol}) - (-109.70 \text{ kJ/mol})$$
$$= +55.6 \text{ kJ/mol}$$

***b*)** Se puede escribir $\Delta G°_{disoln}$ como la suma de un término de entalpía, $\Delta H°_{disoln}$, y un término de entropía, $-T\Delta S°_{disoln}$: $\Delta G°_{disoln} = \Delta H°_{disoln} + -T\Delta S°_{disoln}$. Se determinan los valores de $\Delta H°_{disoln}$ y $\Delta S°_{disoln}$ utilizando las ecuaciones 5.31 y 19.8. Después se calcula $-T\Delta S°_{disoln}$ a $T = 298$ K. Todos estos cálculos ahora no son familiares. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Sal	$\Delta H°_{disoln}$	$\Delta S°_{disoln}$	$T\Delta S°_{disoln}$
NaCl	+3.6 kJ/mol	+43.2 kJ/mol-K	−12.9 kJ/mol
AgCl	+65.7 kJ/mol	+34.3 kJ/mol-K	−10.2 kJ/mol

Los términos de entropía para la disolución de las dos sales son muy similares. Esto parece tener sentido porque cada proceso de disolución debería conducir a un aumento similar en la aleatoriedad conforme se disuelve la sal, formando iones hidratados. (Sección 13.1) En contraste, se observa una gran diferencia en el término de entalpía para la disolución de las dos sales. La diferencia en los valores de $\Delta G°_{disoln}$ se ve dominada por la diferencia en los valores de $\Delta H°_{disoln}$.

***c*)** El producto de solubilidad, K_{ps}, es la constante de equilibrio para el proceso de disolución. (Sección 17.4) Como tal, puede relacionarse K_{ps} directamente con $\Delta G°_{disoln}$ mediante la ecuación 19.21:

$$K_{ps} = e^{-\Delta G°_{disoln}/RT}$$

Es posible calcular los valores de K_{ps} de la misma forma en que se aplicó la ecuación 19.21 en el ejercicio resuelto 19.12. Se emplean los valores de $\Delta G°_{disoln}$ obtenidos en el inciso *a*), recordando que es necesario convertirlos de kJ/mol a J/mol:

$$\text{NaCl: } K_{ps} = [Na^{+}(ac)][Cl^{-}(ac)] = e^{-(-9100)/[(8.314)(298)]} = e^{+3.7} = 40$$

$$\text{AgCl: } K_{ps} = [Ag^{+}(ac)][Cl^{-}(ac)] = e^{-(+55,600)/[(8.314)(298)]} = e^{-22.4} = 1.9 \times 10^{-10}$$

El valor calculado para la K_{ps} del AgCl es muy cercano al que aparece en el apéndice D.

***d*)** Una sal soluble es aquella que se disuelve de forma apreciable en el agua. (Sección 4.2) El valor de K_{ps} para el NaCl es mayor que 1, lo cual indica que el NaCl se disuelve en mayor medida. El valor de K_{ps} para el AgCl es muy pequeño, manifestando que se disuelve muy poco en agua. Es claro que el cloruro de plata debería considerarse como una sal insoluble.

***e*)** Como se esperaba, el proceso de disolución tiene un valor positivo de ΔS para ambas sales (véase la tabla del inciso *b*). Como tal, el término de entropía del cambio de energía libre, $-T\Delta S°_{disoln}$, es negativo. Si se supone que $\Delta H°_{disoln}$ y $\Delta S°_{disoln}$ no se modifican demasiado con la temperatura, entonces un aumento en *T* servirá para hacer más negativo el $\Delta G°_{disoln}$. Así, la fuerza impulsora para la disolución de las sales aumenta con el incremento de *T*, y por lo tanto se espera que la solubilidad de las sales aumente si *T* se eleva. En la figura 13.18 se observa que la solubilidad del NaCl (y de casi cualquier sal) se incrementa cuando la temperatura aumenta. (Sección 13.3)

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

SECCIÓN 19.1 La mayoría de las reacciones y de los procesos químicos tienen una direccionalidad inherente: son **espontáneos** en una dirección y no espontáneos en la dirección inversa. La espontaneidad de un proceso se relaciona con la trayectoria termodinámica que el sistema toma desde el estado inicial hacia el estado final. En un **proceso reversible**, tanto el sistema como su entorno pueden restaurarse a su estado original invirtiendo exactamente el cambio. En un **proceso irreversible**, el sistema no puede retornar a su estado original sin que haya un cambio permanente en su entorno. Cualquier proceso espontáneo es irreversible. Se dice que un proceso que ocurre a temperatura constante es **isotérmico**.

SECCIÓN 19.2 La naturaleza espontánea de los procesos se relaciona con una función de estado termodinámico llamada **entropía**, designada como S. Para un proceso que ocurre a temperatura constante, el cambio de entropía del sistema está dado por el calor absorbido por el sistema a lo largo de una trayectoria reversible, dividido entre la temperatura: $\Delta S = q_{rev}/T$. La forma en que la entropía controla la espontaneidad de los procesos está dada por la **segunda ley de la termodinámica**, la cual rige el cambio de la entropía del universo, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{entorno}$. La segunda ley establece que en un proceso reversible, $\Delta S_{univ} = 0$; en un proceso irreversible (espontáneo), $\Delta S_{univ} > 0$. Los valores de entropía, en general, se expresan en unidades de joules por kelvin, J/K.

SECCIÓN 19.3 Una combinación particular de movimientos y posiciones de los átomos y las moléculas de un sistema en un instante particular se conoce como **microestado**. La entropía de un sistema es una medida de su aleatoriedad o desorden. La entropía está relacionada con el número de microestados, W, correspondientes al estado del sistema: $S = k \ln W$. Las moléculas pueden experimentar tres tipos de movimiento: en el **movimiento de traslación** toda molécula se mueve en el espacio. Las moléculas también pueden experimentar **movimiento vibracional**, en el cual los átomos de la molécula se acercan y se alejan entre sí de manera periódica, y el **movimiento rotación,** en el que la molécula completa gira como un trompo. El número de microestados disponibles y, por lo tanto, la entropía aumentan cuando se incrementa el volumen, la temperatura o el movimiento de la molécula, debido a que cualquiera de estos cambios aumenta los movimientos y el número de las posiciones posibles de las moléculas. Como resultado, la entropía generalmente aumenta cuando se forman líquidos o disoluciones a partir de sólidos, cuando se forman gases a partir de sólidos o líquidos, o cuando el número de moléculas de gas aumenta durante una reacción química. La **tercera ley de la termodinámica** establece que la entropía de un sólido cristalino puro a 0 K es cero.

SECCIÓN 19.4 La tercera ley permite asignar valores de entropía a las sustancias a diferentes temperaturas. En condiciones estándar, la entropía de un mol de una sustancia se conoce como **entropía molar estándar**, y se designa como $S°$. A partir de los valores tabulados de $S°$, es posible calcular el cambio de entropía para cualquier proceso en condiciones estándar. Para un proceso isotérmico, el cambio de entropía del entorno es igual a $-\Delta H/T$.

SECCIÓN 19.5 La **energía libre de Gibbs** (o simplemente **energía libre**), G, es una función de estado termodinámico que combina dos funciones de estado, entalpía y entropía: $G = H - TS$. Para procesos que ocurren a temperatura constante, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Para un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes, el signo de ΔG se relaciona con la espontaneidad del proceso. Cuando ΔG es negativo, el proceso es espontáneo. Cuando ΔG es positivo, el proceso no es espontáneo, pero el proceso inverso sí lo es. En equilibrio, el proceso es reversible y ΔG es cero. La energía libre también es una medida del máximo trabajo útil que puede realizar un sistema durante un proceso espontáneo. El cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$, para cualquier proceso se calcula a partir de las tabulaciones de **energías libres estándar de formación**, $\Delta G_f°$, las cuales se definen de forma análoga a las entalpías estándar de formación, $\Delta G_f°$. El valor de $\Delta G_f°$ para un elemento puro en su estado estándar se define como cero.

SECCIONES 19.6 Y 19.7 Los valores de ΔH y ΔS, en general, no varían mucho con la temperatura. Por lo tanto, la dependencia de ΔG con respecto a la temperatura se rige principalmente por el valor de T en la expresión $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. El término de entropía $-T\Delta S$ tiene el mayor efecto sobre la dependencia de ΔG con respecto a la temperatura y, por lo tanto, sobre la espontaneidad del proceso. Por ejemplo, un proceso para el cual $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, como la fusión del hielo, puede ser no espontáneo ($\Delta G > 0$) a temperaturas bajas, y espontáneo ($\Delta G < 0$) a temperaturas elevadas. En condiciones no estándar, ΔG se relaciona con $\Delta G°$ y con el valor del cociente de reacción, Q: $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$. En equilibrio, ($\Delta G = 0$, $Q = K$), $\Delta G° = -RT \ln K$. Así, el cambio de energía libre estándar está directamente relacionado con la constante de equilibrio de la reacción. Esta relación expresa la dependencia de las constantes de equilibrio con respecto a la temperatura.

HABILIDADES CLAVE

- Comprender el significado de proceso espontáneo, proceso reversible, proceso irreversible y proceso isotérmico. (Sección 19.1)
- Enunciar la segunda ley de la termodinámica. (Sección 19.2)
- Explicar cómo se relaciona la entropía de un sistema con el número de microestados disponibles. (Sección 19.3)
- Describir los tipos de movimiento molecular que puede tener una molécula. (Sección 19.3)
- Predecir el signo de ΔS para procesos físicos y químicos. (Sección 19.3)
- Enunciar la tercera ley de la termodinámica. (Sección 19.3)
- Calcular los cambios de entropía estándar para un sistema a partir de entropías molares estándar. (Sección 19.4)
- Calcular los cambios de entropía en el entorno de los procesos isotérmicos. (Sección 19.4)
- Calcular la energía libre de Gibbs a partir del cambio de entalpía y del cambio de entropía a una temperatura dada. (Sección 19.5)
- Utilizar los cambios en la energía libre para predecir si las reacciones son espontáneas. (Sección 19.5)
- Calcular los cambios en la energía libre estándar utilizando energías libres estándar de formación. (Sección 19.5)
- Predecir el efecto de la temperatura sobre la espontaneidad, dados ΔH y ΔS. (Sección 19.6)
- Calcular ΔG en condiciones no estándar. (Sección 19.7)
- Relacionar $\Delta G°$ con la constante de equilibrio. (Sección 19.7)

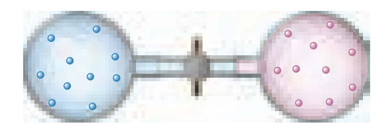
ECUACIONES CLAVE

- $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ (T constante) [19.2] Relación del cambio de entropía con el calor absorbido o liberado en un proceso reversible
- *Proceso reversible*: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{entorno} = 0$; *Proceso irreversible*: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{entorno} > 0$ [19.4] Segunda ley de la termodinámica
- $S = k \ln W$ [19.5] Relación de la entropía con el número de microestados
- $\Delta S^\circ = \sum nS^\circ(\text{productos}) - \sum mS^\circ(\text{reactivos})$ [19.8] Cálculo del cambio de entropía estándar a partir de las entropías molares estándar
- $\Delta S_{entorno} = \frac{-\Delta H_{sis}}{T}$ [19.9] Cambio de entropía del entorno para un proceso a temperatura y presión constantes
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ [19.11] Cálculo del cambio de la energía libre de Gibbs a partir de los cambios de entalpía y entropía a temperatura constante
- $\Delta G^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum m\Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$ [19.14] Cálculo del cambio de energía libre estándar a partir de las energías libres estándar de formación
- *Proceso reversible*: $\Delta G = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis} = 0$; *Proceso irreversible*: $\Delta G = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis} < 0$ [19.17] Relación del cambio de energía libre con la reversibiliad de un proceso a temperatura y presión constantes
- $\Delta G = -w_{máx}$ [19.18] Relación del cambio de energía libre con el máximo trabajo útil que un proceso puede efectuar.
- $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ [19.19] Cálculo del cambio de energía libre en condiciones no estándar
- $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ [19.20] Relación del cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio

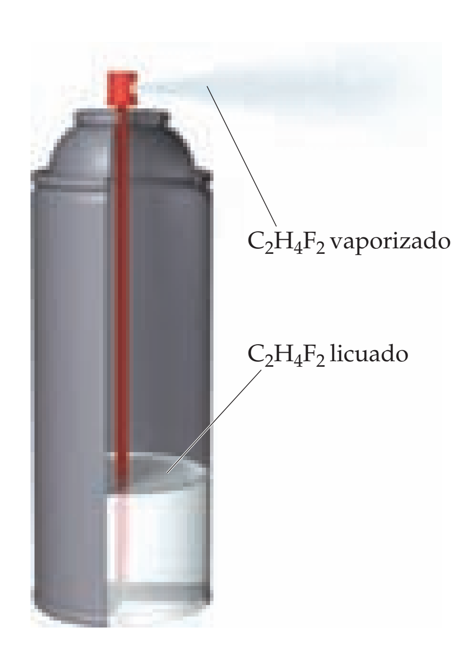
EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

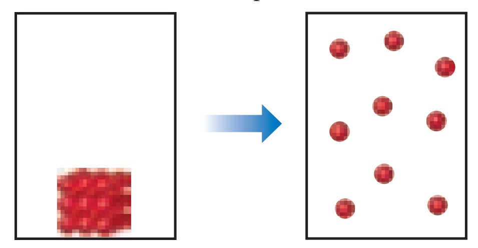
19.1 Dos gases diferentes se encuentran en bulbos separados, como se muestra en la figura. Considere el proceso que ocurre cuando se abre la llave de paso, suponiendo que los gases se comportan de manera ideal. ***a***) Dibuje el estado final (equilibrio). ***b***) Prediga los signos de ΔH y ΔS del proceso. ***c***) ¿El proceso que ocurre cuando se abre la llave de paso es reversible? ***d***) ¿Cómo afecta el proceso a la entropía del entorno? [Secciones 19.1 y 19.2]



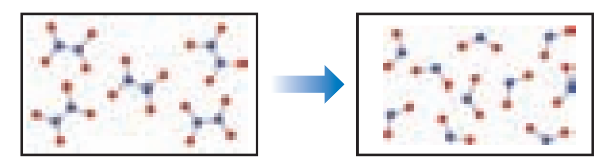
19.2 Un tipo de limpiador para teclados de computadoras contiene 1,1-difluoroetano licuado ($C_2H_4F_2$), el cual es un gas a presión atmosférica (véase la figura). Cuando se aprieta la boquilla, el 1,1-difluoroetano se vaporiza al salir de la boquilla a una elevada presión, soplando el polvo de los objetos. ***a***) Con base en la experiencia, ¿la vaporización es un proceso espontáneo a temperatura ambiente? ***b***) Considerando que el 1,1-difluoroetano es el sistema, ¿se espera que q_{sis} para el sistema sea positivo o negativo? Explique. ***c***) Prediga si ΔS es positivo o negativo para este proceso. ***d***) Dadas las respuestas a los incisos *a*), *b*) y *c*), ¿piensa que la operación de este producto depende más del flujo de calor o más del cambio de entropía?



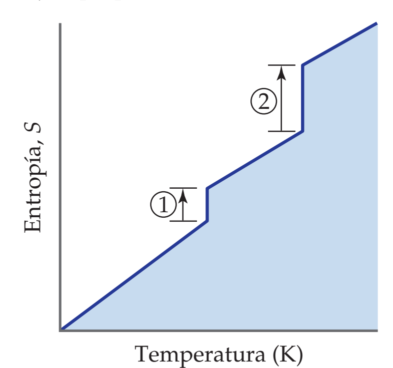
19.3 ***a***) ¿Cuáles son los signos de ΔS y ΔH para el proceso que se ilustra? ***b***) ¿Cómo podría afectar la temperatura al signo de ΔG? ***c***) Si la energía puede fluir hacia adentro y hacia fuera del sistema para mantener una temperatura constante durante el proceso, ¿qué podría decirse sobre el cambio de entropía del entorno como resultado de este proceso? [Secciones 19.2 y 19.5]



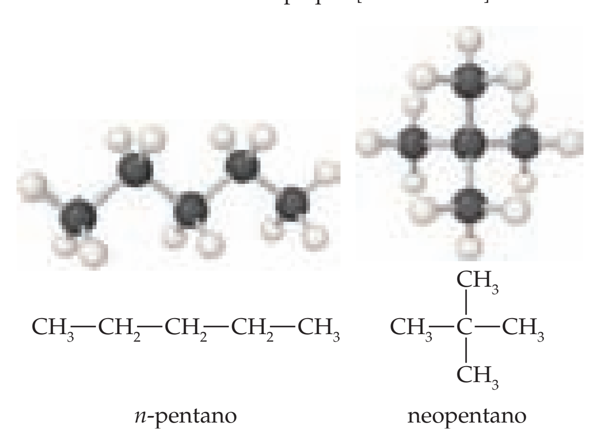
19.4 Prediga el signo del ΔS que acompaña a esta reacción. Explique su respuesta. [Sección 19.3]



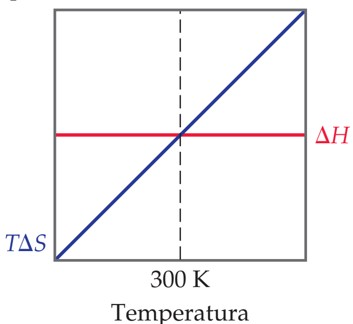
19.5 El siguiente diagrama muestra cómo varía la entropía respecto a la temperatura para una sustancia gaseosa, correspondiente a la temperatura más elevada del diagrama. ***a***) ¿Qué proceso corresponde al aumento de entropía a lo largo de las líneas verticales rotuladas 1 y 2? ***b***) ¿Por qué el cambio de entropía para 2 es mayor que para 1? [Sección 19.3]



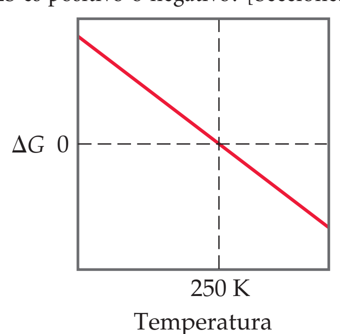
19.6 Los *isómeros* son moléculas que tienen la misma fórmula química, pero los arreglos de los átomos que las constituyen son diferentes, como se muestra aquí en el caso de dos isómeros del pentano, C_5H_{12}. ***a***) ¿Se espera una diferencia significativa en la entalpía de combustión de los dos isómeros? Explique. ***b***) ¿En cuál isómero se espera encontrar la entropía molar estándar más alta? Explique. [Sección 19.4]



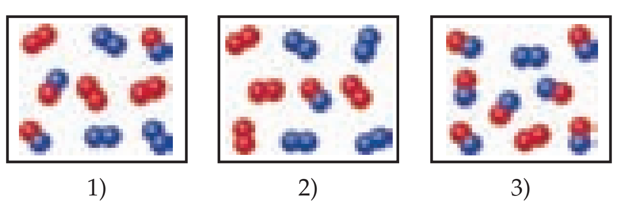
19.7 El siguiente diagrama muestra cómo cambian ΔH (línea roja) y $T\Delta S$ (línea azul) con la temperatura para una reacción hipotética. ***a***) ¿Cuál es el significado del punto a 300 K, donde ΔH y $T\Delta S$ son iguales? ***b***) ¿En qué intervalo de temperatura la reacción es espontánea? [Sección 19.6]



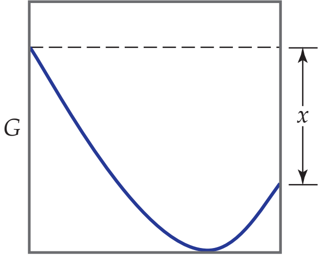
19.8 El diagrama adjunto muestra cómo ΔG, para una reacción hipotética, cambia con la temperatura. ***a***) ¿A qué temperatura el sistema está en equilibrio? ***b***) ¿En qué intervalo de temperatura la reacción es espontánea? ***c***) ¿El ΔH es positivo o negativo? ***d***) ¿El ΔS es positivo o negativo? [Secciones 19.5 y 19.6]



19.9 Considere una reacción $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2\,AB(g)$, con los átomos de A en rojo y los átomos de B mostrados en azul. ***a***) Si $K_c = 1$, ¿cuál recuadro representa al sistema en equilibrio? ***b***) ¿Cuál es el signo de ΔG en cualquier proceso donde el contenido de un recipiente de reacción se desplaza hacia el equilibrio? ***c***) Clasifique los recuadros en orden de magnitud de ΔG creciente para la reacción. [Secciones 19.5 y 19.7]



19.10 El siguiente diagrama muestra cómo cambia la energía libre, G, durante una reacción hipotética $A(g) + B(g) \longrightarrow C(g)$. Del lado izquierdo hay reactivos puros, cada uno a 1 atm, y del lado derecho se encuentra el producto puro, también a 1 atm. ***a***) ¿Cuál es el significado del mínimo en la gráfica? ***b***) ¿Qué representa la cantidad x, mostrada del lado derecho del diagrama? [Sección 19.7]



PROCESOS ESPONTÁNEOS (sección 19.1)

19.11 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no: ***a***) la maduración de un plátano, ***b***) la disolución de azúcar en una taza de café caliente, ***c***) la reacción de átomos de nitrógeno para formar moléculas de N_2 a 25 °C y 1 atm, ***d***) un relámpago, ***e***) formación de moléculas de CH_4 y O_2 a partir de CO_2 y H_2O a temperatura ambiente y 1 atm de presión?

19.12 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos: ***a***) la fusión de cubos de hielo a 10 °C y 1 atm de presión; ***b***) la separación de una mezcla de N_2 y O_2 en dos muestras distintas, una que sea N_2 puro y la otra O_2 puro; ***c***) la alineación de limaduras de hierro en un campo magnético; ***d***) la reacción de gas hidrógeno con gas oxígeno para formar vapor de agua; ***e***) la disolución de $HCl(g)$ en agua para formar ácido clorhídrico concentrado?

19.13 ***a***) Mencione dos ejemplos de procesos endotérmicos que sean espontáneos. ***b***) Dé un ejemplo de un proceso que sea espontáneo a una temperatura, pero no espontáneo a una temperatura diferente.

19.14 El hidrato cristalino $Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O(s)$ pierde agua cuando se coloca en un recipiente seco, grande y cerrado:

$$Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O(s) \longrightarrow Cd(NO_3)_2(s) + 4\,H_2O(g)$$

Este proceso es espontáneo y ΔH es positivo. ¿Este proceso es una excepción a la generalización de Bertholet de que todos los cambios espontáneos son exotérmicos? Explique su respuesta.

19.15 Considere la evaporación de agua líquida para formar vapor a 1 atm de presión. ***a***) ¿Este proceso es endotérmico o exotérmico? ***b***) ¿En qué intervalo de temperatura el proceso es espontáneo? ***c***) ¿En qué intervalo de temperatura es un proceso no espontáneo? ***d***) ¿A qué temperatura las dos fases están en equilibrio?

19.16 El punto de congelación normal del *n*-octano (C_8H_{18}) es −57 °C. ***a***) ¿El congelamiento del *n*-octano es un proceso endotérmico o exotérmico? ***b***) ¿En qué intervalo de temperatura la congelación del *n*-octano es un proceso espontáneo? ***c***) ¿En qué intervalo de temperatura es un proceso no espontáneo? ***d***) ¿Hay alguna temperatura a la cual el *n*-octano líquido y el *n*-octano sólido estén en equilibrio? Explique.

19.17 ***a***) ¿Qué hay de especial en un proceso *reversible*? ***b***) Suponga que un proceso reversible se revierte, y se lleva al sistema a su estado original. ¿Qué diría sobre el entorno después de que el proceso se revierte? ***c***) ¿En qué circunstancias la evaporación del agua para generar vapor es un proceso reversible? ***d***) ¿Alguno de los procesos que ocurren en el mundo que nos rodea es reversible de forma natural? Explique su respuesta.

19.18 ***a***) ¿Qué significa que un proceso sea *irreversible*? ***b***) Después de un proceso irreversible, el sistema se lleva a su estado original. ¿Qué diría sobre el estado del entorno después de que el sistema ha retornado a su estado original? ***c***) ¿En qué condiciones la condensación de un líquido es un proceso irreversible?

19.19 Considere un proceso en el que un gas ideal cambia del estado 1 al estado 2 de tal forma que su temperatura cambia de 300 a 200 K. ***a***) Describa cómo podría realizarse este cambio mientras se mantiene constante el volumen del gas. ***b***) Describa cómo podría realizarse este cambio manteniendo constante la presión del gas. ***c***) ¿El cambio ΔE depende de la trayectoria particular que se tome para realizar este cambio de estado? Explique su respuesta.

19.20 Un sistema pasa del estado 1 al 2 y luego regresa al 1. ***a***) ¿Cuál es la relación entre el valor de ΔE para ir del estado 1 al 2 con el que se requiere para ir del estado 2 de regreso al estado 1? ***b***) Sin más información, ¿podría concluir algo sobre la cantidad de calor transferido al sistema cuando va del estado 1 al 2 comparado con el que se requiere para ir del estado 2 de regreso al estado 1? ***c***) Suponga que los cambios de estado son procesos reversibles. ¿Puede concluir algo acerca del trabajo efectuado por el sistema cuando pasa del estado 1 al estado 2 comparado con el realizado al pasar del estado 2 de regreso al estado 1?

19.21 Considere un sistema que consiste en un cubo de hielo. ***a***) ¿En qué condiciones el cubo de hielo puede fundirse reversiblemente? ***b***) Si el cubo de hielo se funde de forma reversible, ¿ΔE es cero para el proceso? Explique.

19.22 Considere qué ocurre cuando se detona una muestra del explosivo TNT (sección 8.8, "La química en acción: Explosivos y Alfred Nobel"), a presión atmosférica. ***a***) ¿La detonación es un proceso espontáneo? ***b***) ¿Cuál es el signo de q para este proceso? ***c***) ¿Puede determinar si en este proceso, w es positivo, negativo o cero? Explique. ***d***) ¿Podría determinar el signo de ΔE para el proceso? Explique su respuesta.

ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA (sección 19.2)

19.23 ***a***) ¿Cómo se calcula el ΔS de un proceso isotérmico? ***b***) ¿El ΔS de un proceso depende de la trayectoria tomada del estado inicial al estado final del sistema? Explique.

19.24 Suponga que evaporamos un mol de agua líquida a 25 °C y otro mol de agua a 100 °C. ***a***) Suponiendo que la entalpía de vaporización del agua no cambia demasiado entre 25 y 100 °C, ¿qué proceso implica el mayor cambio de entropía? ***b***) ¿El cambio de entropía de cualquiera de los procesos depende de si se realizan de forma reversible o no? Explique su respuesta.

19.25 El punto de ebullición normal de $Br_2(l)$ es 58.8 °C y su entalpía molar de vaporización es $\Delta H_{vap} = 29.6$ kJ/mol. ***a***) Cuando el $Br_2(l)$ hierve en su punto normal de ebullición, ¿su entropía aumenta o disminuye? ***b***) Calcule el valor de ΔS cuando se evapora un mol de $Br_2(l)$ a 58.8 °C.

19.26 El galio elemental (Ga) se congela a 29.8 °C, y su entalpía molar de fusión es $\Delta H_{fus} = 5.59$ kJ/mol. ***a***) Cuando el galio fundido se solidifica a $Ga(s)$ en su punto de fusión normal, ¿el ΔS es positivo o negativo? ***b***) Calcule el valor de ΔS cuando se solidifican 60.0 g de $Ga(l)$ a 29.8 °C.

19.27 ***a***) Exprese la segunda ley de la termodinámica en palabras. ***b***) Si la entropía del sistema aumenta durante un proceso reversible, ¿qué se puede decir acerca del cambio de entropía del entorno? ***c***) En un cierto proceso espontáneo, el sistema experimenta un cambio de entropía, $\Delta S = 42$ J/K. ¿Qué concluye sobre $\Delta S_{entorno}$?

19.28 ***a***) Exprese la segunda ley de la termodinámica como una ecuación matemática. ***b***) En un proceso espontáneo en particular, la entropía del sistema disminuye. ¿Qué concluye sobre el signo y la magnitud de $\Delta S_{entorno}$? ***c***) Durante cierto proceso reversible, el entorno experimenta un cambio de entropía, $\Delta S_{entorno} = -78$ J/K. ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema para este proceso?

19.29 ***a***) ¿Qué signo espera para ΔS cuando el volumen de 0.200 moles de un gas ideal a 27 °C aumenta isotérmicamente desde un volumen inicial de 10.0 L? ***b***) Si el volumen final es 18.5 L, calcule el cambio de entropía para el proceso. ***c***) ¿Necesita especificar la temperatura para calcular el cambio de entropía? Explique.

19.30 ***a***) ¿Qué signo espera para ΔS cuando la presión de 0.600 moles de un gas ideal a 350 K aumenta isotérmicamente desde una presión inicial de 0.750 atm? ***b***) Si la presión final del gas es 1.20 atm, calcule el cambio de entropía para el proceso. ***c***) ¿Necesita especificar la temperatura para calcular el cambio de entropía? Explique.

INTERPRETACIÓN MOLECULAR DE LA ENTROPÍA (sección 19.3)

19.31 Para la expansión isotérmica de un gas en un vacío, $\Delta E = 0$, $q = 0$ y $w = 0$. ***a***) ¿Es espontáneo este proceso? ***b***) Explique por qué el sistema no realiza trabajo durante este proceso. ***c***) En termodinámica, ¿cuál es la "fuerza impulsora" en la expansión del gas?

19.32 ***a***) ¿Cuál es la diferencia entre un *estado* y un *microestado* de un sistema? ***b***) Conforme un sistema va del estado A al estado B, su entropía disminuye. ¿Qué puede decirse sobre el número de microestados correspondientes a cada estado? ***c***) En un proceso espontáneo particular, disminuye el número de microestados disponibles al sistema. ¿Qué concluye sobre el signo de $\Delta S_{entorno}$?

19.33 ¿Cómo afectaría cada uno de los siguientes cambios al número de microestados disponibles para un sistema: ***a***) un aumento de temperatura, ***b***) una disminución de volumen, ***c***) un cambio de estado de líquido a gas?

19.34 ***a***) Utilizando el calor de vaporización del apéndice B, calcule el cambio de entropía de vaporización del agua a 25 °C y a 100 °C. ***b***) De acuerdo con sus conocimientos sobre microestados y la estructura del agua líquida, explique la diferencia en estos dos valores.

19.35 ***a***) ¿Qué espera sobre el signo de ΔS en una reacción química en la que dos moles de reactivos gaseosos se convierten en tres moles de productos gaseosos? ***b***) ¿En cuáles de los procesos del ejercicio 19.11 aumenta la entropía del sistema?

19.36 ***a***) En una reacción química se combinan dos gases para formar un sólido. ¿Qué espera del signo de ΔS? ***b***) ¿Cómo cambia la entropía del sistema en los procesos descritos en el ejercicio 19.12?

19.37 ¿Cómo cambia la entropía del sistema cuando ***a***) un sólido se funde, ***b***) un gas se licua, ***c***) un sólido se sublima?

19.38 ¿Cómo cambia la entropía del sistema cuando ***a***) la temperatura del sistema aumenta, ***b***) el volumen de un gas aumenta, ***c***) se mezclan volúmenes iguales de etanol y agua para formar una disolución?

19.39 ***a***) Enuncie la tercera ley de la termodinámica. ***b***) Distinga entre los movimientos de traslación, vibración y rotación de una molécula. ***c***) Ilustre estos tres tipos de movimientos con dibujos de la molécula del HCl.

19.40 ***a***) Se informa que la entropía de un cierto sistema es cero. ¿Qué se infiere sobre el sistema y la temperatura? ***b***) La energía de un gas aumenta al calentarlo. Empleando CO_2 como ejemplo, ilustre las diferentes maneras en que puede distribuirse la energía adicional entre las moléculas del gas. ***c***) El $CO_2(g)$ y el $Ar(g)$ tienen casi la misma masa molar. A una temperatura dada, ¿tendrán el mismo número de microestados? Explique.

19.41 Para cada uno de los siguientes pares, elija la sustancia con la entropía más alta por mol a una temperatura dada: ***a***) $Ar(l)$ o $Ar(g)$, ***b***) $He(g)$ a 3 atm de presión o $He(g)$ a 1.5 atm de presión, ***c***) 1 mol de $Ne(g)$ en 15.0 L o 1 mol de $Ne(g)$ en 1.50 L, ***d***) $CO_2(g)$ o $CO_2(s)$.

19.42 Para cada uno de los siguientes pares, indique qué sustancia posee la entropía estándar más alta: ***a***) 1 mol de $P_4(g)$ a 300 °C, 0.01 atm, o 1 mol de $As_4(g)$ a 300 °C, 0.01 atm; ***b***) 1 mol de $H_2O(g)$ a 100 °C, 1 atm, o 1 mol de $H_2O(l)$ a 100 °C, 1 atm; ***c***) 0.5 moles de $N_2(g)$ a 298 K, 20 L de volumen o 0.5 moles de $CH_4(g)$ a 298 K, 20 L de volumen; ***d***) 100 g de $Na_2SO_4(s)$ a 30 °C o 100 g de $Na_2SO_4(ac)$ a 30 °C.

19.43 Prediga el signo del cambio de entropía del sistema para cada una de las siguientes reacciones:

a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$

b) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

c) $3\,C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(g)$

d) $Al_2O_3(s) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,Al(s) + 3\,H_2O(g)$

19.44 Prediga el signo de ΔS_{sis} para cada uno de los siguientes procesos. ***a***) El oro fundido se solidifica. ***b***) El Cl_2 gaseoso se disocia en la estratósfera para formar átomos de Cl gaseoso. ***c***) El CO gaseoso reacciona con H_2 gaseoso para formar metanol líquido, CH_3OH. ***d***) El fosfato de calcio precipita después de mezclar $Ca(NO_3)_2(ac)$ y $(NH_4)_3PO_4(ac)$.

CAMBIOS DE ENTROPÍA EN REACCIONES QUÍMICAS (sección 19.4)

19.45 ***a***) Utilizando la figura 19.14 como modelo, esquematice cómo cambia la entropía del agua conforme se calienta de −50 a 110 °C al nivel del mar. Indique las temperaturas a las que hay aumentos verticales en la entropía. ***b***) ¿Qué proceso tiene el cambio de entropía más alto: la fusión del hielo o la ebullición del agua? Explique.

19.46 El propanol (C_3H_7OH) funde a −126.5 °C y hierve a 97.4 °C. Realice un esquema cualitativo sobre cómo cambia la entropía cuando el vapor de propanol a 150 °C y 1 atm se enfría para formar propanol sólido a −150 °C y 1 atm.

19.47 En cada uno de los siguientes pares, ¿qué compuesto esperaría que tuviera la entropía molar estándar más elevada: ***a***) $C_2H_2(g)$ o $C_2H_6(g)$, ***b***) $CO_2(g)$ o $CO(g)$? Explique.

19.48 Los isómeros (véase el ejercicio 19.6) ciclopropano y propileno tienen la fórmula C_3H_6. De acuerdo con las estructuras moleculares que se muestran, ¿cuál de estos isómeros esperaría que tuviera la entropía molar estándar más elevada a 25 °C?

Ciclopropano   Propileno

19.49 Utilice el apéndice C para comparar las entropías estándar a 25 °C para los siguientes pares de sustancias: ***a***) Sc(*s*) y Sc(*g*), ***b***) $NH_3(g)$ y $NH_3(ac)$, ***c***) 1 mol de $P_4(g)$ y 2 moles de $P_2(g)$, ***d***) C(grafito) y C(diamante). En cada caso, explique la diferencia en los valores de la entropía.

19.50 Utilice el apéndice C para comparar las entropías estándar a 25 °C para los siguientes pares de sustancias: ***a***) CuO(*s*) y $Cu_2O(s)$, ***b***) 1 mol de $N_2O_4(g)$ y 2 moles de $NO_2(g)$, ***c***) $SiO_2(s)$ y $CO_2(g)$, ***d***) CO(*g*) y $CO_2(g)$. Para cada par, explique la diferencia en los valores de la entropía.

[19.51] Las entropías estándar a 298 K para ciertos elementos del grupo 4A son como sigue: C(*s*, diamante) = 2.43 J/mol-K, Si(*s*) = 18.81 J/mol-K, Ge(*s*) = 31.09 J/mol-K y Sn(*s*) = 51.18 J/mol-K. Todos menos el Sn tienen la estructura del diamante. ¿Cómo explica la tendencia en los valores de $S°$?

[19.52] Tres de las formas del carbono elemental son el grafito, el diamante y el buckminsterfullereno. Las entropías a 298 K para el grafito y el diamante se presentan en el apéndice C. ***a***) Explique la diferencia en los valores de $S°$ del grafito y el diamante de acuerdo con sus estructuras (figura 12.30). ***b***) ¿Qué esperaría para el valor de $S°$ del buckminsterfullereno (figura 12.47) con respecto a los valores del grafito y el diamante? Explique.

19.53 Utilizando los valores de $S°$ del apéndice C, calcule los valores de $\Delta S°$ para las siguientes reacciones. En cada caso, explique el signo de $\Delta S°$.

a) $C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$
b) $N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$
c) $Be(OH)_2(s) \longrightarrow BeO(s) + H_2O(g)$
d) $2\,CH_3OH(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g)$

19.54 Calcule los valores de $\Delta S°$ para las siguientes reacciones utilizando los valores tabulados de $S°$ del apéndice C. En cada caso, explique el signo de $\Delta S°$.

a) $HNO_3(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4NO_3(s)$
b) $2\,Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4\,Fe(s) + 3\,O_2(g)$
c) $CaCO_3(s, \text{calcita}) + 2HCl(g) \longrightarrow CaCl_2(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$
d) $3\,C_2H_6(g) \longrightarrow C_6H_6(l) + 6\,H_2(g)$

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (secciones 19.5 y 19.6)

19.55 ***a***) Para un proceso que ocurre a temperatura constante, exprese el cambio en la energía libre de Gibbs en términos de los cambios de entalpía y entropía del sistema. ***b***) Para un cierto proceso que ocurre a *T* y *P* constantes, el valor de ΔG es positivo. ¿A qué conclusión llega? ***c***) ¿Cuál es la relación entre ΔG de un proceso y la velocidad de este?

19.56 ***a***) ¿Cuál es el significado del cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$, comparado con ΔG? ***b***) Para cualquier proceso que ocurre a temperatura y presión constantes, ¿cuál es el significado de $\Delta G = 0$? ***c***) Para cierto proceso, ΔG es grande y negativo. ¿Esto significa que el proceso necesariamente ocurre de forma rápida?

19.57 Para cierta reacción química, $\Delta H° = -35.4$ kJ y $\Delta S° = -85.5$ J/K. ***a***) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? ***b***) ¿La reacción da lugar a un aumento o a una disminución en la aleatoriedad o el desorden del sistema? ***c***) Calcule $\Delta G°$ para la reacción a 298 K. ***d***) ¿La reacción es espontánea a 298 K en condiciones estándar?

19.58 Para cierta reacción química, $\Delta H° = +23.7$ kJ y $\Delta S° = +52.4$ J/K. ***a***) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? ***b***) ¿La reacción da lugar a un aumento o a una disminución en la aleatoriedad o el desorden del sistema? ***c***) Calcule $\Delta G°$ para la reacción a 298 K. ***d***) ¿La reacción es espontánea a 298 K en condiciones estándar?

19.59 Utilizando los datos del apéndice C, calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ a 298 K para cada una de las siguientes reacciones. En cada caso, demuestre que $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$.

a) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,HF(g)$
b) $C(s, \text{grafito}) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g)$
c) $2\,PCl_3(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,POCl_3(g)$
d) $2\,CH_3OH(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + 2\,H_2O(g)$

19.60 Utilice los datos del apéndice C para calcular $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ a 25 °C para cada una de las siguientes reacciones. En cada caso, demuestre que $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$.

a) $2\,Cr(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CrO_3(s)$
b) $BaCO_3(s) \longrightarrow BaO(s) + CO_2(g)$
c) $2\,P(s) + 10\,HF(g) \longrightarrow 2\,PF_5(g) + 5\,H_2(g)$
d) $K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$

19.61 Utilice los datos del apéndice C para calcular $\Delta G°$ de las siguientes reacciones. Indique si cada reacción es espontánea a 298 K en condiciones estándar.

a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$
b) $NO_2(g) + N_2O(g) \longrightarrow 3\,NO(g)$
c) $6\,Cl_2(g) + 2\,Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4\,FeCl_3(s) + 3\,O_2(g)$
d) $SO_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow S(s) + 2\,H_2O(g)$

19.62 Utilizando los datos del apéndice C, calcule el cambio de energía libre de Gibbs de cada una de las siguientes reacciones. En cada caso, indique si la reacción es espontánea a 298 K en condiciones estándar.

a) $2\,Ag(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,AgCl(s)$
b) $P_4O_6(s) + 12\,H_2(g) \longrightarrow 4\,PH_3(g) + 6\,H_2O(g)$
c) $CH_4(g) + 4\,F_2(g) \longrightarrow CF_4(g) + 4\,HF(g)$
d) $2\,H_2O_2(l) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$

19.63 El octano (C_8H_{18}), un hidrocarburo líquido a temperatura ambiente, es el principal constituyente de la gasolina. ***a***) Escriba una ecuación balanceada para la combustión de $C_8H_{18}(l)$ para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. ***b***) Sin utilizar datos termodinámicos, prediga si $\Delta G°$ para esta reacción es más negativo o menos negativo que $\Delta H°$.

19.64 El dióxido de azufre reacciona con óxido de estroncio como sigue:

$$SO_2(g) + SrO(s) \longrightarrow SrSO_3(s)$$

a) Sin utilizar datos termodinámicos, prediga si $\Delta G°$ para esta reacción es más o menos negativo que $\Delta H°$. ***b***) Si solo tuviera información sobre la entalpía estándar para esta reacción, ¿cómo estimaría el valor de $\Delta G°$ a 298 K, utilizando datos del apéndice C correspondientes a otras sustancias?

19.65 Clasifique cada una de las siguientes reacciones según los cuatro posibles tipos resumidos en la tabla 19.3:

a) $N_2(g) + 3\,F_2(g) \longrightarrow 2\,NF_3(g)$ $\quad \Delta H° = -249$ kJ; $\Delta S° = -278$ J/K
b) $N_2(g) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NCl_3(g)$ $\quad \Delta H° = 460$ kJ; $\Delta S° = -275$ J/K
c) $N_2F_4(g) \longrightarrow 2\,NF_2(g)$ $\quad \Delta H° = 85$ kJ; $\Delta S° = 198$ J/K

19.66 A partir de los valores dados para $\Delta H°$ y $\Delta S°$, calcule $\Delta G°$ para cada una de las siguientes reacciones a 298 K. Si la reacción no es espontánea en condiciones estándar a 298 K, ¿a qué temperatura (si acaso) la reacción sería espontánea?

a) $2\,PbS(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,PbO(s) + 2\,SO_2(g)$
$\Delta H° = -844$ kJ; $\Delta S° = -165$ J/K

b) $2\,POCl_3(g) \longrightarrow 2\,PCl_3(g) + O_2(g)$
$\Delta H° = 572$ kJ; $\Delta S° = 179$ J/K

19.67 Una reacción en particular es espontánea a 390 K. El cambio de entalpía para la reacción es +23.7 kJ. ¿Qué concluye sobre el signo y la magnitud de ΔS para la reacción?

19.68 Una cierta reacción a presión constante no es espontánea a 45 °C. El cambio de entropía de la reacción es 72 J/K. ¿Qué concluye sobre el signo y la magnitud de ΔH?

19.69 Para una reacción en particular, $\Delta H = -32$ kJ y $\Delta S = -98$ J/K. Suponga que ΔH y ΔS no varían con la temperatura. ***a)*** ¿A qué temperatura la reacción tendrá un $\Delta G = 0$? ***b)*** Si T aumenta en el inciso *a*), ¿la reacción será espontánea o no espontánea?

19.70 Las reacciones en las que una sustancia se descompone perdiendo CO se conocen como reacciones de *descarbonilación*. La descarbonilación del ácido acético procede como sigue:

$$CH_3COOH(l) \longrightarrow CH_3OH(g) + CO(g)$$

Utilizando los datos del apéndice C, calcule la mínima temperatura a la que este proceso será espontáneo en condiciones estándar. Suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían con la temperatura.

19.71 Considere la siguiente reacción entre los óxidos de nitrógeno:

$$NO_2(g) + N_2O(g) \longrightarrow 3\,NO(g)$$

a) Utilice los datos del apéndice C para predecir cómo varía el $\Delta G°$ de la reacción cuando aumenta la temperatura. ***b)*** Calcule $\Delta G°$ a 800 K, suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no cambian con la temperatura. En condiciones estándar, ¿la reacción es espontánea a 800 K? ***c)*** Calcule $\Delta G°$ a 1000 K. ¿La reacción es espontánea en condiciones estándar a esta temperatura?

19.72 El metanol (CH_3OH) se prepara mediante la oxidación controlada del metano:

$$CH_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

a) Utilice los datos del apéndice C para calcular $\Delta H°$ y $\Delta S°$ en esta reacción. ***b)*** ¿Cómo espera que varíe el $\Delta G°$ de la reacción con un aumento de temperatura? ***c)*** Calcule $\Delta G°$ a 298 K. En condiciones estándar, ¿la reacción es espontánea a esta temperatura? ***d)*** ¿Hay alguna temperatura a la que la reacción estaría en equilibrio en condiciones estándar y que sea lo suficientemente baja para que los compuestos involucrados puedan ser estables?

19.73 ***a)*** Utilice los datos del apéndice C para estimar el punto de ebullición del benceno, $C_6H_6(l)$. ***b)*** Utilice una fuente de referencia, como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, para encontrar el punto de ebullición experimental del benceno. ¿Cómo explica cualquier desviación entre su respuesta al inciso *a*) y el valor experimental?

19.74 ***a)*** Utilizando los datos del apéndice C, estime la temperatura a la que el cambio de energía libre de la transformación de $I_2(s)$ en $I_2(g)$ es cero. ¿Qué suposiciones debe hacer para llegar a esta estimación? ***b)*** Utilice una fuente de referencia, como WebElements (www.webelements.com), para encontrar los puntos de fusión y ebullición experimentales del I_2. ***c)*** ¿Cuál de los valores del inciso *b*) se acerca al valor que obtuvo en el inciso *a*)? ¿Podría explicar por qué?

19.75 El acetileno gaseoso, $C_2H_2(g)$, se utiliza en soldaduras. ***a)*** Escriba una ecuación balanceada para la combustión del acetileno gaseoso en $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. ***b)*** ¿Cuánto calor se produce al quemar 1 mol de C_2H_2 en condiciones estándar si tanto los reactivos como los productos se presentan a 298 K? ***c)*** ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo útil que puede obtenerse en condiciones estándar por esta reacción?

19.76 El combustible para vehículos de gas natural con alta eficiencia consiste principalmente en metano (CH_4). ***a)*** ¿Cuánto calor se produce al quemar 1 mol de $CH_4(g)$ en condiciones estándar si los reactivos y productos se presentan a 298 K, y se forma $H_2O(l)$? ***b)*** ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo útil que puede realizar este sistema en condiciones estándar?

ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO (sección 19.7)

19.77 Explique de manera cualitativa cómo cambia ΔG en cada una de las siguientes reacciones conforme aumenta la presión parcial del O_2:

a) $2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$
b) $2\,H_2O_2(l) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$
c) $2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$

19.78 Indique si ΔG aumenta, disminuye o permanece sin cambios cuando la presión parcial de H_2 aumenta en cada una de las siguientes reacciones:

a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$
b) $2\,HBr(g) \longrightarrow H_2(g) + Br_2(g)$
c) $2\,H_2(g) + C_2H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$

19.79 Considere la reacción $2\,NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$. ***a)*** Utilizando los datos del apéndice C, calcule $\Delta G°$ a 298 K. ***b)*** Determine ΔG a 298 K si las presiones parciales del NO_2 y del N_2O_4 son 0.40 atm y 1.60 atm, respectivamente.

19.80 Considere la reacción $3\,CH_4(g) \longrightarrow C_3H_8(g) + 2\,H_2(g)$ ***a)*** Utilice los datos del apéndice C para calcular $\Delta G°$ a 298 K. ***b)*** Calcule ΔG a 298 K si la mezcla de reacción consiste en 40.0 atm de CH_4, 0.0100 atm de $C_3H_8(g)$ y 0.0180 atm de H_2.

19.81 Utilice los datos del apéndice C para calcular la constante de equilibrio, K, a 298 K para cada una de las siguientes reacciones:

a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$
b) $C_2H_5OH(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2O(g)$
c) $3\,C_2H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_6(g)$

19.82 Empleando los datos del apéndice C, escriba la expresión de la constante de equilibrio y calcule su valor para estas reacciones a 298 K:

a) $NaHCO_3(s) \rightleftharpoons NaOH(s) + CO_2(g)$
b) $2\,HBr(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g) + Br_2(g)$
c) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$

19.83 Considere la descomposición del carbonato de bario:

$$BaCO_3(s) \rightleftharpoons BaO(s) + CO_2(g)$$

A partir de los datos del apéndice C, calcule la presión de equilibrio del CO_2 a ***a)*** 298 K y ***b)*** 1100 K.

19.84 Considere la reacción:

$$PbCO_3(s) \rightleftharpoons PbO(s) + CO_2(g)$$

Utilice los datos del apéndice C para calcular la presión de equilibrio del CO_2 en el sistema a ***a)*** 400 °C y ***b)*** 180 °C.

19.85 El valor de K_a para el ácido nitroso (HNO_2) a 25 °C está dado en el apéndice D. ***a)*** Escriba la ecuación química para el equilibrio que corresponde a K_a. ***b)*** Utilizando el valor de K_a, determine $\Delta G°$ para la disociación de ácido nitroso en disolución acuosa. ***c)*** ¿Cuál es el valor de ΔG en equilibrio? ***d)*** ¿Cuál es el valor de ΔG cuando $[H^+] = 5.0 \times 10^{-2}\ M$, $[NO_2^-] = 6.0 \times 10^{-4}\ M$ y $[HNO_2] = 0.20\ M$?

19.86 La K_b de la metilamina (CH_3NH_2) a 25 °C está dada en el apéndice D. ***a)*** Escriba la ecuación química para el equilibrio que corresponde a K_b. ***b)*** Utilizando el valor de K_b, calcule $\Delta G°$ para el equilibrio del inciso *a*). ***c)*** ¿Cuál es el valor de ΔG en el equilibrio? ***d)*** ¿Cuál es el valor de ΔG cuando $[H^+] = 6.7 \times 10^{-9}\ M$, $[CH_3NH_3^+] = 2.4 \times 10^{-3}\ M$ y $[CH_3NH_2] = 0.098\ M$?

EJERCICIOS ADICIONALES

19.87 ***a)*** ¿Cuáles de las cantidades termodinámicas T, E, q, w y S son funciones de estado? ***b)*** ¿Cuáles dependen de la trayectoria seleccionada de un estado a otro? ***c)*** ¿Cuántas posibles trayectorias *reversibles* existen entre dos estados de un sistema? ***d)*** Para un proceso isotérmico reversible, escriba una expresión para ΔE en términos de q y w, y una expresión para ΔS en términos de q y T.

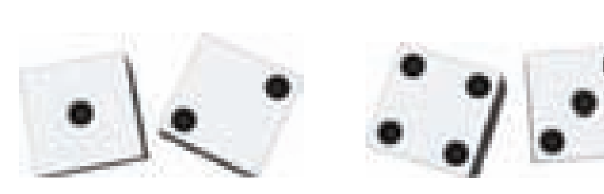
19.88 Indique si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa. Si es falsa, corríjala. ***a)*** La factibilidad de producir NH_3 a partir de N_2 y H_2 depende completamente del valor de ΔH para el proceso $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$. ***b)*** La reacción de $Na(s)$ con $Cl_2(g)$ para formar $NaCl(s)$ es un proceso espontáneo. ***c)*** En principio, un proceso espontáneo puede llevarse a la reversibilidad. ***d)*** Los procesos espontáneos, en general, requieren que se realice trabajo para forzarlos a avanzar. ***e)*** Los procesos espontáneos son aquellos que son exotérmicos y que dan lugar a un mayor grado de orden en el sistema.

19.89 Para cada uno de los siguientes procesos, indique si espera que los signos de ΔS y ΔH sean positivos, negativos o aproximadamente cero. ***a)*** Un sólido se sublima. ***b)*** La temperatura de una muestra de $Co(s)$ disminuye de 60 a 25 °C. ***c)*** El alcohol etílico se evapora de un matraz. ***d)*** Una molécula diatómica se disocia en átomos. ***e)*** Se quema una pieza de carbón para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$.

19.90 La reacción $2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s)$ es altamente espontánea y tiene un valor negativo de $\Delta S°$. La segunda ley de la termodinámica establece que en cualquier proceso espontáneo siempre hay un aumento en la entropía del universo. ¿Hay incongruencia entre esta reacción y la segunda ley?

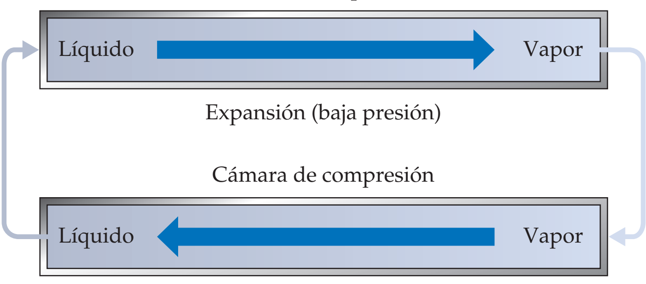
[19.91] Suponga que se colocan cuatro moléculas de gas en el matraz izquierdo de la figura 19.6*a*). Inicialmente, el matraz de la derecha se evacua cerrando la llave de paso. ***a)*** Después de abrir la llave de paso, ¿cuántos arreglos diferentes de las moléculas son posibles? ***b)*** ¿Cuántos de los arreglos del inciso *a*) tienen a todas sus moléculas en el matraz izquierdo? ***c)*** ¿Cómo la respuesta del inciso *b*) explica la expansión espontánea del gas?

[19.92] Considere un sistema que consiste en dos dados; el estado del sistema está definido por la suma de los valores que se muestran en las caras superiores. ***a)*** Los dos arreglos de caras superiores que aquí se muestran pueden verse como dos posibles microestados del sistema. Explique. ***b)*** ¿A qué estado corresponde cada microestado? ***c)*** ¿Cuántos posibles estados existen para el sistema? ***d)*** ¿Cuál estado (o estados) tiene(n) la entropía más alta? Explique. ***e)*** ¿Cuál estado (o estados) tiene(n) la entropía más baja? Explique.



19.93 El nitrato de amonio se disuelve de forma espontánea y endotérmica en agua a temperatura ambiente. ¿Qué deduce sobre el signo de ΔS para este proceso de disolución?

[19.94] El aire acondicionado utiliza un *refrigerante* que usualmente es un hidrocarburo fluorado, como el CH_2F_2. Un refrigerante de aire acondicionado tiene la propiedad de que se evapora fácilmente a la presión atmosférica y se comprime con facilidad a su fase líquida mediante incrementos en la presión. La operación de un aire acondicionado puede considerarse un sistema cerrado donde el refrigerante pasa a través de las dos etapas que aquí se muestran (en este diagrama no se indica la circulación del aire).



Durante la *expansión*, el líquido refrigerante se libera dentro de una cámara de expansión a baja presión, donde se evapora. Entonces, el vapor experimenta *compresión* a presión alta para regresarlo a su fase líquida en una cámara de compresión. ***a)*** ¿Cuál es el signo de q para la expansión? ***b)*** ¿Cuál es el signo de q para la compresión? ***c)*** En un sistema de aire acondicionado, una cámara está dentro de la casa y la otra está en el exterior. ¿Cuál cámara está en el interior y cuál es externa a la casa, y por qué? ***d)*** Imagine que una muestra de líquido refrigerante experimenta una expansión seguida por una compresión, de manera que retorna a su estado original. ¿Se esperaría que esto fuera un proceso reversible? ***e)*** Suponga que una casa y su exterior están inicialmente a 31 °C. Algún tiempo después de que se enciende el aire acondicionado, la casa se enfría a 24 °C. ¿Este proceso es espontáneo o no espontáneo?

[19.95] La *regla de Trouton* establece que para muchos líquidos en sus puntos de ebullición normales, la entropía molar estándar de vaporización es de aproximadamente 88 J/mol-K. ***a)*** Estime el punto de ebullición normal del bromo, Br_2, determinando $\Delta H°_{vap}$ para el Br_2 a partir de los datos del apéndice C. Suponga que el $\Delta H°_{vap}$ permanece constante con la temperatura y que cumple la regla de Trouton. ***b)*** Busque el punto de ebullición normal del Br_2 en un manual de química o en el sitio WebElements (www.webelements.com).

[19.96] Para la mayoría de los compuestos que aparecen en el apéndice C, el valor de $\Delta G°_f$ es más positivo (o menos negativo) que el valor de $\Delta H°_f$. ***a)*** Explique esta observación, utilizando como ejemplos al $NH_3(g)$, $CCl_4(l)$ y $KNO_3(s)$. ***b)*** Una excepción a esta observación es el $CO(g)$. Explique la tendencia en los valores de $\Delta H°_f$ y $\Delta G°_f$ para esta molécula.

19.97 Considere las siguientes tres reacciones:

i. $Ti(s) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow TiCl_4(g)$

ii. $C_2H_6(g) + 7\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,CCl_4(g) + 6\,HCl(g)$

iii. $BaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow BaCO_3(s)$

a) Para cada una de las reacciones, utilice los datos del apéndice C para calcular $\Delta H°$, $\Delta G°$ y $\Delta S°$ a 25 °C. ***b***) ¿Cuáles de estas reacciones son espontáneas en condiciones estándar a 25 °C? ***c***) Para cada una de las reacciones, prediga la forma en que el cambio en la energía libre varía con un aumento de temperatura.

19.98 Utilizando los datos del apéndice C y dadas las presiones listadas, calcule el $\Delta G°$ para cada una de las siguientes reacciones:

a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$
$P_{N_2} = 2.6$ atm, $P_{H_2} = 5.9$ atm, $P_{NH_3} = 1.2$ atm

b) $2\,N_2H_4(g) + 2\,NO_2(g) \longrightarrow 3\,N_2(g) + 4\,H_2O(g)$
$P_{N_2H_4} = P_{NO_2} = 5.0 \times 10^{-2}$ atm,
$P_{N_2} = 0.5$ atm, $P_{H_2O} = 0.3$ atm

c) $N_2H_4(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2(g)$
$P_{N_2H_4} = 0.5$ atm, $P_{N_2} = 1.5$ atm, $P_{H_2} = 2.5$ atm

19.99 ***a***) Para cada una de las siguientes reacciones, prediga el signo de $\Delta H°$ y $\Delta S°$, y explique brevemente cómo estos factores determinan la magnitud de K. ***b***) De acuerdo con sus conocimientos de química general, prediga cuál de estas reacciones tendrá una $K > 0$. ***c***) En cada caso, indique si K debe aumentar o disminuir con un incremento de temperatura.

i. $2\,Mg(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,MgO(s)$

ii. $2\,KI(s) \rightleftharpoons 2\,K(g) + I_2(g)$

iii. $Na_2(g) \rightleftharpoons 2\,Na(g)$

iv. $2\,V_2O_5(s) \rightleftharpoons 4\,V(s) + 5\,O_2(g)$

19.100 El ácido acético se produce combinando metanol con monóxido de carbono, ejemplo de una reacción de *carbonilación*:

$$CH_3OH(l) + CO(g) \longrightarrow CH_3COOH(l)$$

a) Calcule la constante de equilibrio para la reacción a 25 °C. ***b***) Industrialmente, esta reacción se realiza a temperaturas por arriba de los 25 °C. ¿Un aumento de temperatura producirá un aumento o una disminución en la fracción molar del ácido acético en equilibrio? ¿Por qué se utilizan temperaturas elevadas? ***c***) ¿A qué temperatura esta reacción tendrá una constante de equilibrio igual a 1? (Puede suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura e ignorar cualquier cambio de fase que pudiera ocurrir).

19.101 La oxidación de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en el tejido corporal produce CO_2 y H_2O. En cambio, la descomposición anaeróbica, que ocurre durante la fermentación, produce etanol (C_2H_5OH) y CO_2. ***a***) Utilizando los datos en el apéndice C, compare las constantes de equilibrio para las siguientes reacciones:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \rightleftharpoons 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightleftharpoons 2\,C_2H_5OH(l) + 2\,CO_2(g)$$

b) Compare el trabajo máximo que puede obtenerse de estos procesos en condiciones estándar.

[19.102] La conversión de gas natural, principalmente metano, en productos que contienen dos o más átomos de carbono, como el etano (C_2H_6), es un proceso químico industrial muy importante. En principio, el metano puede convertirse en etano e hidrógeno:

$$2\,CH_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$$

En la práctica, esta reacción se realiza en presencia de oxígeno:

$$2\,CH_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2O(g)$$

a) Utilizando los datos del apéndice C, calcule K para estas reacciones a 25 y 500 °C. ***b***) ¿La diferencia en $\Delta G°$ de las dos reacciones se debe principalmente al término de entalpía (ΔH) o al término de entropía ($-T\Delta S$)? ***c***) Explique de qué manera las reacciones anteriores son un ejemplo de cómo impulsar una reacción no espontánea, según la explicación incluida en el recuadro "La química y la vida" de la sección 19.7. ***d***) La reacción de CH_4 y O_2 para formar C_2H_6 y H_2O debe realizarse con cuidado para evitar una reacción conflictiva. ¿Cuál es la reacción conflictiva más probable?

[19.103] Las células utilizan la hidrólisis del trifosfato de adenosina (ATP) como una fuente de energía (figura 19.19). La conversión de ATP en ADP tiene un cambio de energía libre estándar de -30.5 kJ/mol. Si toda la energía libre del metabolismo de glucosa,

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

se utiliza en la conversión de ADP en ATP, ¿cuántos moles de ATP pueden producirse por cada mol de glucosa?

[19.104] La concentración del ion potasio en el plasma sanguíneo es de aproximadamente $5.0 \times 10^{-3}\,M$, mientras que la concentración en el fluido de las células musculares es mucho mayor (0.15 M). El plasma y el fluido intracelular están separados por la membrana celular, la cual se supone permeable solo para K^+. ***a***) ¿Cuál es el ΔG para la transferencia de 1 mol de K^+ desde el plasma sanguíneo hasta el fluido celular a la temperatura corporal de 37 °C? ***b***) ¿Cuál es la cantidad mínima de trabajo que debe utilizarse para transferir este K^+?

[19.105] La relación entre la temperatura de una reacción, su cambio de entalpía estándar y la constante de equilibrio a esa temperatura se expresa como la siguiente ecuación lineal:

$$\ln K = \frac{-\Delta H°}{RT} + \text{constante}$$

a) Explique cómo se puede utilizar esta ecuación para determinar experimentalmente $\Delta H°$ a partir de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas. ***b***) Deduzca la ecuación anterior, utilizando las relaciones dadas en este capítulo. ¿A qué es igual la constante?

[19.106] Una forma de deducir la ecuación 19.3 depende de la observación de que a T constante el número de formas, W, de arreglar m partículas de un gas ideal en un volumen V es proporcional al volumen elevado a la potencia m:

$$W \propto V^m$$

Con base en esta relación y la expresión de Boltzmann entre la entropía y el número de arreglos (ecuación 19.5), deduzca la ecuación para el cambio de entropía en el caso de la expansión o compresión isotérmica de n moles de un gas ideal.

[19.107] Cerca del 86% de la energía eléctrica mundial se produce mediante turbinas de vapor, una forma de máquina de calor. En su análisis de una máquina de calor ideal, Sadi Carnot concluyó que la eficiencia máxima posible está definida por el trabajo total que puede realizar la máquina, dividido entre la cantidad de calor disponible para efectuar el trabajo (por ejemplo, a partir de vapor caliente producido por la combustión de un combustible como carbón o metano). Esta eficiencia está dada por la relación $(T_{alta} - T_{baja})/T_{alta}$, donde T_{alta} es la temperatura del calor que entra en la máquina y T_{baja} es la del calor que libera la máquina. ***a***) ¿Cuál es la eficiencia máxima posible de una máquina de calor que funciona entre una temperatura de entrada de 700 K y una temperatura de salida de 288 K? ***b***) ¿Por qué es importante que las plantas de energía eléctrica se ubiquen cerca de cuerpos de agua relativamente fría? ***c***) ¿En qué condiciones podría funcionar una máquina de calor con o cerca del 100% de eficiencia? ***d***) Con frecuencia se dice que si la energía de combustión de un combustible como el metano se captara en una celda de combustible eléctrica, en lugar de quemar el combustible en una máquina de calor, una fracción más grande de la energía podría generar trabajo útil. Realice un dibujo cualitativo como el de la figura 5.10 que ilustre el hecho de que, en principio, la ruta de la celda de combustible produciría más trabajo útil que la ruta de la máquina de calor a partir de la combustión del metano.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

19.108 La mayoría de los líquidos siguen la regla de Trouton, la cual establece que la entropía molar de vaporización se encuentra en el intervalo de 88 ± 5 J/mol-K. Los puntos normales de ebullición y las entalpías de vaporización de varios líquidos orgánicos son los siguientes:

Sustancia	Punto de ebullición normal (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Acetona, $(CH_3)_2CO$	56.1	29.1
Éter dimetílico, $(CH_3)_2O$	−24.8	21.5
Etanol, C_2H_5OH	78.4	38.6
Octano, C_8H_{18}	125.6	34.4
Piridina, C_5H_5N	115.3	35.1

a) Calcule ΔS_{vap} para cada uno de los líquidos. ¿Todos los líquidos obedecen la ley de Trouton? ***b***) Con respecto a las fuerzas intermoleculares (sección 11.2), ¿puede explicar cualquier excepción a la regla? ***c***) ¿Esperaría que el agua cumpliera la regla de Trouton? Utilizando los datos del apéndice B, compruebe la exactitud de su conclusión. ***d***) El clorobenceno (C_6H_5Cl) hierve a 131.8 °C. Utilice la regla de Trouton para estimar el ΔH_{vap} de esta sustancia.

19.109 En la cinética química, la *entropía de activación* es el cambio de entropía del proceso en el que los reactivos alcanzan el complejo activado. La entropía de activación de los procesos bimoleculares, por lo general, es negativa. Explique esta observación con respecto a la figura 14.17.

19.110 En el capítulo 18, "Química ambiental", se explicaron los siguientes procesos. Estime si la entropía del sistema aumenta o disminuye durante cada proceso: ***a***) la fotodisociación del $O_2(g)$, ***b***) la formación de ozono a partir de moléculas de oxígeno y átomos de oxígeno, ***c***) la difusión de CFC en la estratósfera, ***d***) la desalinización del agua por ósmosis inversa.

19.111 El disulfuro de carbono (CS_2) es una sustancia tóxica y altamente inflamable. Los siguientes datos termodinámicos están disponibles para $CS_2(l)$ y $CS_2(g)$ a 298 K:

	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
$CS_2(l)$	89.7	65.3
$CS_2(g)$	117.4	67.2

a) Represente la estructura de Lewis de la molécula. ¿Qué predice para el orden de enlace acerca de los enlaces C—S? ***b***) Utilice el método RPECV para predecir la estructura de la molécula CS_2. ***c***) El CS_2 líquido arde en O_2 en una flama azul, formando $CO_2(g)$ y $SO_2(g)$. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. ***d***) Utilizando los datos de la tabla anterior y los del apéndice C, calcule ΔH° y ΔG° para la reacción del inciso *c*). ¿La reacción es exotérmica? ¿Es espontánea a 298 K? ***e***) Utilice los datos de la tabla anterior para calcular ΔS° a 298 K para la evaporación de $CS_2(l)$. ¿El signo de ΔS° es el que esperaría para una evaporación? ***f***) Utilizando los datos de la tabla anterior y su respuesta al inciso *e*), estime el punto de ebullición del $CS_2(l)$. ¿Pensaría que la sustancia será un líquido o un gas a 298 K y 1 atm?

[19.112] Los siguientes datos comparan las entalpías estándar y las energías libres de formación de algunas sustancias iónicas cristalinas y disoluciones acuosas de las sustancias:

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
$AgNO_3(s)$	−124.4	−33.4
$AgNO_3(ac)$	−101.7	−34.2
$MgSO_4(s)$	−1283.7	−1169.6
$MgSO_4(ac)$	−1374.8	−1198.4

a) Escriba la reacción de formación para el $AgNO_3(s)$. De acuerdo con esta reacción, ¿esperaría que la entropía del sistema aumentara o disminuyera después de la formación del $AgNO_3(s)$? ***b***) Utilice ΔH_f° y ΔG_f° del $AgNO_3(s)$ para determinar el cambio de entropía después de la formación de la sustancia. ¿Su respuesta es congruente con su razonamiento en el inciso *a*)? ***c***) ¿La disolución de $AgNO_3$ en agua es un proceso endotérmico o exotérmico? ¿Y la disolución de $MgSO_4$ en agua? ***d***) Tanto para el $AgNO_3$ como para el $MgSO_4$, con base en los datos, calcule el cambio de entropía cuando el sólido se disuelve en agua. ***e***) Explique los resultados del inciso *d*) con respecto al material presentado en este capítulo y en el recuadro de "Una mirada de cerca" de la página 540.

[19.113] Considere el siguiente equilibrio:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

Los datos termodinámicos para estos gases están dados en el apéndice C. Puede suponer que ΔH° y ΔS° no se modifican con la temperatura. ***a***) ¿A qué temperatura una mezcla de equilibrio contendrá cantidades iguales de los dos gases? ***b***) ¿A qué temperatura una mezcla de equilibrio con una presión total de 1 atm contendrá dos veces más de NO_2 que de N_2O_4? ***c***) ¿A qué temperatura una mezcla de equilibrio con una presión total de 10 atm contendrá dos veces más de NO_2 que de N_2O_4? ***d***) Explique los resultados de los incisos *b*) y *c*) utilizando el principio de Le Châtelier. [Sección 15.7]

[19.114] La reacción

$$SO_2(g) + 2\,H_2S(g) \rightleftharpoons 3\,S(s) + 2\,H_2O(g)$$

es la base de un método sugerido para eliminar el SO_2 de los gases de chimeneas de las plantas eléctricas. La energía libre estándar de cada sustancia está dada en el apéndice C. ***a***) ¿Cuál es la constante de equilibrio de la reacción a 298 K? ***b***) En principio, ¿esta reacción es un método factible para eliminar el SO_2? ***c***) Si $P_{SO_2} = P_{H_2S}$ y la presión de vapor del agua es 25 torr, calcule la presión de equilibrio del SO_2 en el sistema a 298 K. ***d***) ¿Esperaría que el proceso fuera más o menos eficaz a temperaturas más elevadas?

19.115 Cuando la mayoría de los polímeros elastoméricos se estiran (por ejemplo, una liga de hule), las moléculas se vuelven más ordenadas, como se ilustra aquí:



Suponga que estira una liga de hule. ***a***) ¿Espera que la entropía del sistema aumente o disminuya? ***b***) ¿Si la liga se estirara isotérmicamente, se necesitaría absorber o emitir calor para mantener la temperatura constante? ***c***) Intente este experimento: estire una liga de hule y espere un momento. Entonces coloque la liga estirada sobre su labio superior, y retórnela repentinamente a su estado no deformado (recuerde sostenerla). ¿Qué observa? ¿Las observaciones son congruentes con su respuesta del inciso *b*)?

A CONTINUACIÓN...

20.1 ESTADOS DE OXIDACIÓN Y REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN
Explicaremos los estados de oxidación y *las reacciones de oxidación-reducción* (*rédox*).

20.2 BALANCEO DE ECUACIONES RÉDOX
Aprenderemos a balancear las ecuaciones rédox empleando el método de *semirreacciones*.

20.3 CELDAS VOLTAICAS
Se consideran las *celdas voltaicas*, las cuales producen electricidad a partir de reacciones rédox espontáneas. Los electrodos sólidos funcionan como las superficies en las cuales se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. El electrodo donde ocurre la oxidación es el *ánodo* y aquel en el que ocurre la reducción es el *cátodo*.

20.4 POTENCIALES DE CELDA EN CONDICIONES ESTÁNDAR
Veremos que una de las características importantes de la celda voltaica es su *potencial de celda*, que es la diferencia en los potenciales eléctricos entre los dos electrodos y se mide en unidades de volts. Los potenciales de los electrodos se tabulan para la reducción de semirreacciones en condiciones estándar (*potenciales estándar de reducción*).



VARIEDAD DE BATERÍAS de diferentes tamaños, composición y voltajes.

20.5 ENERGÍA LIBRE Y REACCIONES RÉDOX
Relacionaremos la energía libre de Gibbs, $\Delta G°$, con el potencial de celda.

20.6 POTENCIALES DE CELDA EN CONDICIONES NO ESTÁNDAR
Calcularemos los potenciales de celda en condiciones no estándar utilizando los potenciales estándar de celda y la ecuación de Nernst.

20.7 BATERÍAS Y CELDAS DE COMBUSTIBLE
Describiremos las baterías y las celdas de combustible, las cuales son fuentes de energía comercialmente importantes que emplean reacciones electroquímicas.

20.8 CORROSIÓN
Analizaremos la *corrosión*, un proceso electroquímico espontáneo donde intervienen los metales.

20.9 ELECTRÓLISIS
Finalmente, revisaremos las reacciones rédox no espontáneas y examinaremos las *celdas electrolíticas*, las cuales utilizan electricidad para efectuar las reacciones químicas.

ELECTROQUÍMICA

ESTAMOS RODEADOS POR UNA sorprendente colección de mecanismos electrónicos portátiles como teléfonos celulares, reproductores de música, computadoras y dispositivos para juegos. Sin embargo, en ausencia de baterías, todos los mecanismos inalámbricos electrónicos actuales no serían más que un peso adicional. Así, se ha desarrollado una variedad de baterías de diferentes tamaños, composiciones y voltajes, como se aprecia en la fotografía que da inicio al capítulo. Una considerable investigación está en progreso para desarrollar nuevas baterías con más energía, capacidad de recarga más rápida, más ligeras y a menor precio. En el centro de dicho desarrollo están las reacciones de oxidación-reducción que dan energía a las baterías.

Como se analizó en el capítulo 4, la *oxidación* es la pérdida de electrones en una reacción química, y la *reducción* es la ganancia de electrones. (Sección 4.4) Así, las reacciones de oxidación-reducción (rédox) ocurren cuando se transfieren los electrones de un átomo que se oxida a uno que se reduce. Las reacciones rédox no solo participan en el funcionamiento de las baterías, sino también en una amplia variedad de importantes procesos naturales, como la corrosión del hierro, el oscurecimiento de los alimentos y la respiración de los animales. La **electroquímica** es el estudio de las relaciones entre la electricidad y las reacciones químicas. Incluye el estudio de los procesos espontáneos y de los no espontáneos.

20.1 ESTADOS DE OXIDACIÓN Y REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Para determinar si una reacción química es de oxidación-reducción, podemos dar seguimiento a los *números de oxidación* (*estados de oxidación*) de los elementos implicados. (Sección 4.4) Este procedimiento identifica si el estado de oxidación cambia para algunos de los elementos que intervienen en la reacción. Por ejemplo, considere la reacción que ocurre espontáneamente cuando el zinc metálico se agrega a un ácido fuerte (▼ **FIGURA 20.1**):

$$Zn(s) + 2\,H^{+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad [20.1]$$

La ecuación química para esta reacción se escribe como

$$\underset{0}{Zn(s)} + 2\,\underset{+1}{H^{+}(ac)} \longrightarrow \underset{+2}{Zn^{2+}(ac)} + \underset{0}{H_2(g)} \qquad [20.2]$$

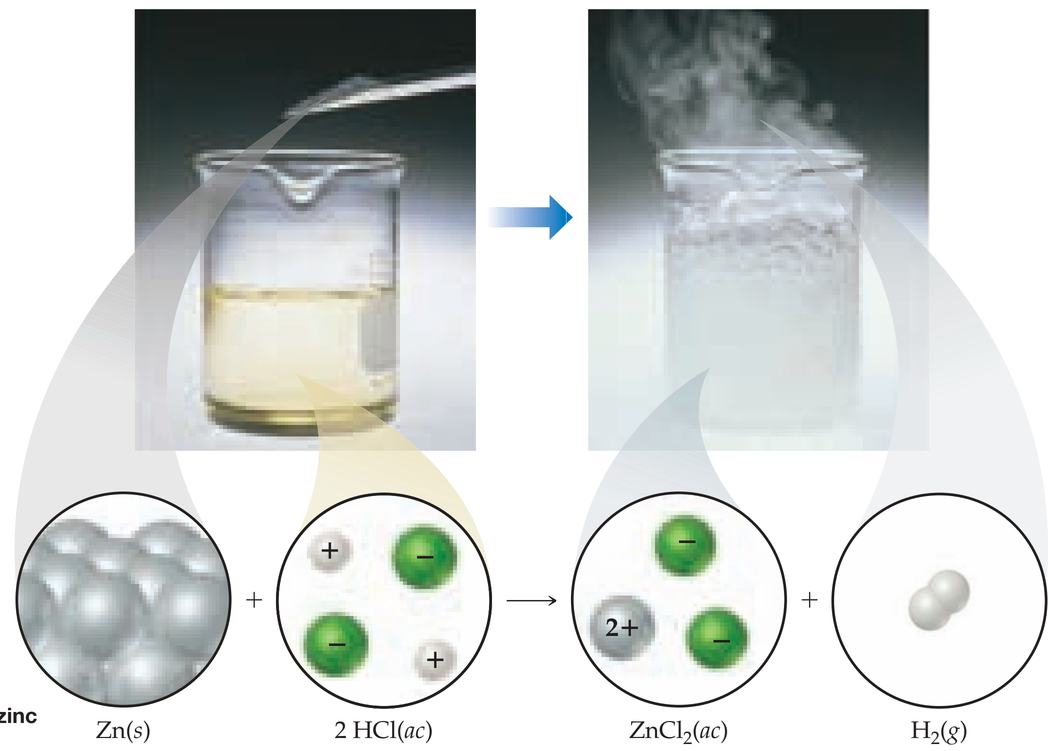
Se reduce H^+

Se oxida Zn

De los números de oxidación escritos debajo de la ecuación, se observa que el del Zn cambia de 0 a +2, y el del H cambia de +1 a 0. Así, esta es una reacción de oxidación-reducción. Los electrones se transfieren desde los átomos de zinc hacia los iones de hidrógeno y, por lo tanto, el Zn se oxida y el H^+ se reduce.

IMAGINE

Explique *a*) el vigoroso burbujeo en el vaso de precipitados de la derecha y *b*) la formación de vapor de agua sobre ese vaso.



▶ **FIGURA 20.1 Oxidación del zinc mediante ácido clorhídrico.**

En una reacción, como en la ecuación 20.2, ocurre una clara transferencia de electrones. Sin embargo, en algunas reacciones cambian los números de oxidación, pero no puede decirse que cualquier sustancia literalmente gane o pierda electrones. Por ejemplo, en la combustión del gas de hidrógeno,

$$\underset{0}{2\,H_2(g)} + \underset{0}{O_2(g)} \longrightarrow 2\,\underset{+1}{H_2}\underset{-2}{O}(g) \qquad [20.3]$$

el hidrógeno se oxida del estado de oxidación 0 a +1, y el oxígeno se reduce del estado de oxidación 0 a −2. Por lo tanto, la ecuación 20.3 es una reacción de oxidación-reducción. Sin embargo, el agua no es una sustancia iónica y entonces no existe una transferencia completa de electrones del hidrógeno al oxígeno al formarse agua. Así, el seguir la pista de los estados de oxidación representa una forma adecuada de "contabilidad de los electrones", pero en general no se debería igualar el estado de oxidación de un átomo con su carga real en un compuesto químico. (Sección 8.5 "Una mirada de cerca: Números de oxidación, cargas formales y cargas parciales reales").



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los números de oxidación de los elementos del ion nitrito, NO_2^-?

En cualquier reacción rédox debe ocurrir tanto la oxidación como la reducción. Si una sustancia se oxida, entonces la otra se debe reducir. La sustancia que hace posible que otra se oxide se llama **agente oxidante** o simplemente **oxidante**. El agente oxidante adquiere los electrones de la otra sustancia y entonces se reduce. Un **agente reductor,** o simplemente **reductor**, es una sustancia que cede electrones y, en consecuencia, ocasiona que otra sustancia se reduzca. Por lo tanto, el agente reductor se oxida en el proceso. En la ecuación 20.2, $H^+(ac)$ (la especie que se reduce) es el agente oxidante, y $Zn(s)$ (la especie que se oxida) es el agente reductor.

EJERCICIO RESUELTO 20.1 Identificación de agentes oxidantes y reductores

La batería de níquel-cadmio (nicad) utiliza la siguiente reacción rédox para generar electricidad:

$$Cd(s) + NiO_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + Ni(OH)_2(s)$$

Identifique la sustancia que se oxida y la que se reduce e indique cuál es el agente oxidante y cuál es el agente reductor.

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene una ecuación rédox y se pide identificar la sustancia que se oxida y la que se reduce, y también indicar al agente oxidante y al agente reductor.

Estrategia Primero se asignan estados, o números de oxidación, a todos los átomos y se determina cuáles elementos cambian el estado de oxidación. Segundo, se aplican las definiciones de oxidación y reducción.

Solución

$$\underset{0}{Cd}(s) + \underset{+4}{Ni}\underset{-2}{O_2}(s) + 2\underset{+1}{H_2}\underset{-2}{O}(l) \longrightarrow \underset{+2}{Cd}(\underset{-2}{O}\underset{+1}{H})_2(s) + \underset{+2}{Ni}(\underset{-2}{O}\underset{+1}{H})_2(s)$$

El Cd incrementa su estado de oxidación de 0 a +2, y el Ni lo disminuye de +4 a +2. Así, el átomo de Cd se oxida (pierde electrones) y es el agente reductor. El átomo de Ni disminuye su estado de oxidación cuando el NiO_2 se convierte en $Ni(OH)_2$. De esta manera, el NiO_2 se reduce (gana electrones) y es el agente oxidante.

Comentario Un recurso mnemotécnico para recordar la oxidación y la reducción es "El león CEO ruge así: GER" (*c*eder *e*lectrones es *o*xidación; *g*anar *e*lectrones es *r*educción).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Identifique los agentes oxidante y reductor en la reacción

$$2\,H_2O(l) + Al(s) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_4^-(ac) + MnO_2(s)$$

Respuesta: El $Al(s)$ es el reductor; el $MnO_4^-(ac)$ es el oxidante.

20.2 BALANCEO DE ECUACIONES RÉDOX

Siempre que se balancea una ecuación química, se debe obedecer la ley de la conservación de la masa: la cantidad de cada elemento debe ser la misma en ambos lados de la ecuación. (En una reacción química, cualquiera que esta sea, los átomos no se crean ni se destruyen). Al balancear reacciones de oxidación-reducción, existe un requerimiento adicional: se debe balancear la pérdida y ganancia de electrones. Si una sustancia pierde cierto número de electrones durante una reacción, entonces otra debe ganar ese mismo número de electrones. (En una reacción química, cualquiera que esta sea, los electrones no se crean ni se destruyen).

En muchas ecuaciones químicas sencillas, como la ecuación 20.2, el balanceo de los electrones se realiza "automáticamente", en el sentido de que se puede balancear sin considerar de forma explícita la transferencia de electrones. Sin embargo, muchas reacciones rédox son más complejas y no es posible balancearlas con facilidad sin considerar el número de electrones perdidos o ganados. En esta sección se examina el *método de las semirreacciones*, que es un procedimiento sistemático para balancear las ecuaciones rédox.

Semirreacciones

Aunque la oxidación y la reducción deben realizarse de manera simultánea, con frecuencia es conveniente considerarlas como procesos separados. Por ejemplo, la oxidación del Sn^{2+} por el Fe^{3+},

$$Sn^{2+}(ac) + 2\,Fe^{3+}(ac) \longrightarrow Sn^{4+}(ac) + 2\,Fe^{2+}(ac)$$

se puede considerar como dos procesos: la oxidación de Sn^{2+} y la reducción de Fe^{3+}:

Oxidación: $$Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Sn^{4+}(ac) + 2\,e^- \quad [20.4]$$

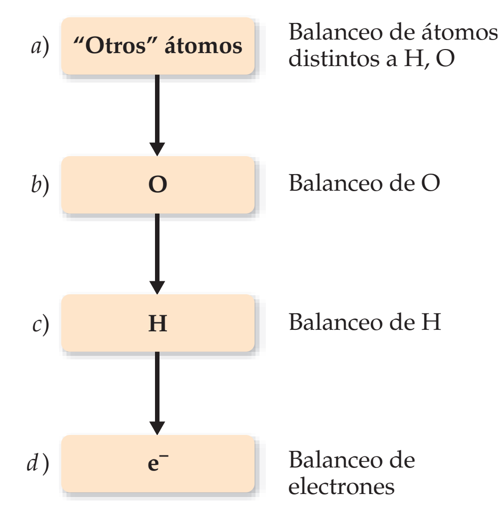
Reducción: $$2\,Fe^{3+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(ac) \quad [20.5]$$

Observe que los electrones se presentan como productos en el proceso de oxidación y como reactivos en el proceso de reducción.

Las ecuaciones que solo muestran oxidación o reducción, como la 20.4 y 20.5, se conocen como **semirreacciones**. En la reacción rédox general, el número de electrones perdidos en la semirreacción de oxidación debe ser igual al número de electrones ganados en la semirreacción de reducción. Cuando se cumple esta condición y cada semirreacción está balanceada, los electrones de ambos lados se cancelan cuando las dos semirreacciones se suman para obtener la ecuación de oxidación-reducción balanceada.

Balanceo de ecuaciones por el método de las semirreacciones

Al emplear el método de las semirreacciones, por lo regular se inicia con una ecuación iónica "esqueleto", que solo muestra las sustancias experimentando oxidación y reducción. En estos casos, por lo general no es necesario asignar números de oxidación, a menos que no haya seguridad de que la reacción en realidad implica una oxidación-reducción. Se verá que con frecuencia el H^+ (para disoluciones ácidas), el OH^- (para disoluciones básicas) y el H_2O intervienen como reactivos o productos en las reacciones rédox. A menos que H^+, OH^- o H_2O se oxiden o se reduzcan, estas especies no aparecen en la ecuación esqueleto. Sin embargo, su presencia se deduce en el balanceo de la ecuación.



Para balancear una reacción rédox que ocurre en una disolución *acuosa ácida*, el procedimiento es como sigue:

1. Divida la ecuación en dos semirreacciones, una para la oxidación y otra para la reducción.
2. Balancee cada semirreacción.
   a) Primero, balancee los elementos que no son H y O.
   b) Después, balancee los átomos de O agregando H_2O conforme sea necesario.
   c) Luego balancee los átomos de H agregando H^+ según sea necesario.
   d) Por último, balancee la carga agregando e^- conforme sea necesario.

   Esta secuencia específica *a*) a *d*) es importante, y se resume en el diagrama que aparece al margen. En este momento, se comprueba si el número de electrones en cada semirreacción corresponde a los cambios del estado de oxidación.

3. Si es necesario, multiplique las semirreacciones por enteros, de manera que el número de los electrones que se pierdan en una semirreacción sea igual al que se gane en la otra.
4. Sume las dos semirreacciones y, si es posible, simplifique mediante la cancelación de las especies que aparecen en ambos lados de la ecuación combinada.
5. Compruebe que los átomos y las cargas estén balanceadas.

Como ejemplo, considere la reacción entre el ion permanganato (MnO_4^-) y el ion oxalato ($C_2O_4^{2-}$) en una disolución ácida acuosa (▼ **FIGURA 20.2**). Cuando el MnO_4^- se agrega a una disolución acidificada de $C_2O_4^{2-}$, el color púrpura intenso del ion MnO_4^- se desvanece, se forman burbujas de CO_2 y la disolución adquiere el color rosa pálido del Mn^{2+}. Por lo tanto, la ecuación esqueleto se escribe como

$$MnO_4^-(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + CO_2(ac) \quad [20.6]$$

Los experimentos muestran que se consume H^+ y se produce H_2O en la reacción. Como veremos, su participación en la reacción se deduce durante el balanceo de la ecuación.

Para completar y balancear la ecuación 20.6, primero se escriben las dos semirreacciones (etapa 1). Una semirreacción debe tener Mn en ambos lados de la flecha y la otra debe tener C en ambos lados de la flecha:

$$MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac)$$
$$C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow CO_2(g)$$

Después se completa y balancea cada semirreacción. Primero se balancean todos los átomos excepto H y O (etapa *2a*). En la semirreacción del permanganato se tiene un átomo de manganeso en cada lado de la ecuación y no hay más por hacer. En la semirreacción del oxalato se debe adicionar un coeficiente 2 a la derecha para balancear los dos carbonos de la izquierda:

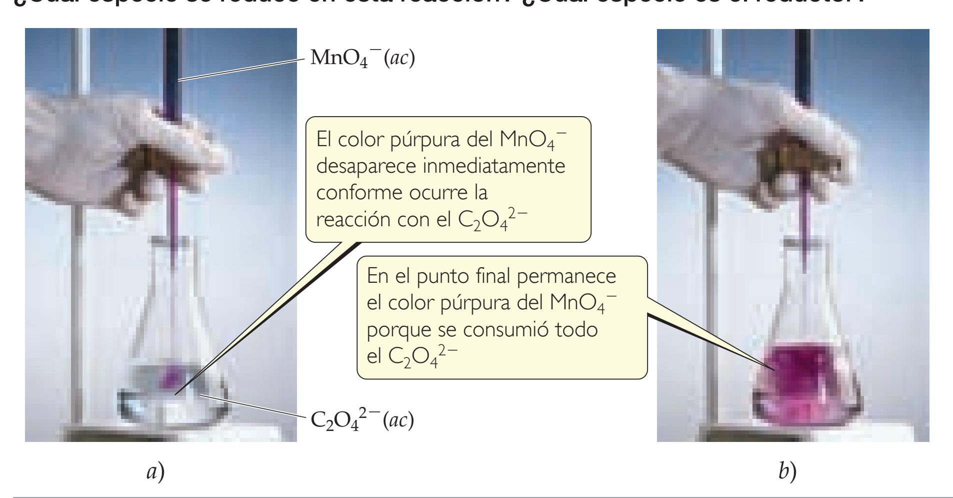
$$MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac)$$
$$C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$$

A continuación se balancea el O (etapa 2*b*). La semirreacción del permanganato tiene cuatro oxígenos a la izquierda y ninguno a la derecha; por lo tanto, se necesitan cuatro moléculas de H_2O a la derecha para balancear los cuatro átomos de oxígeno:

$$MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$$

IMAGINE

¿Cuál especie se reduce en esta reacción? ¿Cuál especie es el reductor?



◄ **FIGURA 20.2 Titulación de una disolución ácida de $Na_2C_2O_4$ con $KMnO_4(ac)$.**

Los ocho átomos de hidrógeno, ahora en los productos, se deben balancear mediante la adición de 8 H^+ a los reactivos (etapa 2*c*):

$$8\ H^+(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\ H_2O(l)$$

Ahora existen números iguales de cada tipo de átomo en los dos lados de la ecuación, pero todavía falta balancear la carga. La carga de los reactivos es $8(1+) + 1(1-) = 7+$, y la de los productos es $1(2+) + 4(0) = 2+$. Para balancear la carga, deben agregarse cinco electrones del lado de los reactivos (etapa 2*d*):

$$5\ e^- + 8\ H^+(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\ H_2O(l)$$

El resultado se verifica mediante los estados de oxidación. En esta semirreacción, el Mn va de un estado de oxidación +7 en el MnO_4^- al estado de oxidación +2 en el Mn^{2+}. Por lo tanto, cada átomo de Mn gana cinco electrones, de acuerdo con la semirreacción balanceada.

En la semirreacción del oxalato, C y O ya están balanceados (etapa 2*a*). La carga se balancea (etapa 2*d*) mediante la adición de dos electrones a los productos:

$$C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ e^-$$

Este resultado se comprueba empleando los estados de oxidación. El carbono va de un estado de oxidación +3 en el $C_2O_4^{2-}$ a un estado de oxidación +4 en el CO_2. Así, cada átomo de C pierde un electrón y, por lo tanto, los dos átomos de C en el $C_2O_4^{2-}$ pierden dos electrones, de acuerdo con nuestra semirreacción balanceada.

Ahora cada semirreacción se multiplica por un entero adecuado, de manera que el número de electrones ganados en una semirreacción sea igual al de electrones que se pierden en la otra (etapa 3). La semirreacción del MnO_4^- se multiplica por 2 y la semirreacción del $C_2O_4^{2-}$ por 5:

$$10\ e^- + 16\ H^+(ac) + 2\ MnO_4^-(ac) \longrightarrow 2\ Mn^{2+}(ac) + 8\ H_2O(l)$$

$$5\ C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow 10\ CO_2(g) + 10\ e^-$$

$$16\ H^+(ac) + 2\ MnO_4^-(ac) + 5\ C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow 2\ Mn^{2+}(ac) + 8\ H_2O(l) + 10\ CO_2(g)$$

La ecuación balanceada es la suma de las semirreacciones balanceadas (etapa 4). Observe que los electrones en los lados del reactivo y del producto en la ecuación se eliminan entre sí.

La ecuación balanceada se comprueba contando los átomos y las cargas (etapa 5): existen 16 H, 2 Mn, 28 O, 10 C, y la carga neta de 4+ en cada lado de la ecuación, lo cual confirma que la ecuación está balanceada correctamente.



PIÉNSELO UN POCO

¿Hay electrones libres en la ecuación balanceada de una reacción rédox?

EJERCICIO RESUELTO 20.2 Balanceo de ecuaciones rédox en una disolución ácida

Complete y balancee esta ecuación mediante el método de las semirreacciones:

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + Cl_2(g) \quad \text{(disolución ácida)}$$

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene una ecuación (esqueleto) incompleta y no balanceada para una reacción de oxidación-reducción que ocurre en una disolución ácida, y se pide completarla y balancearla.

Estrategia Utilizar el procedimiento de semirreacción que acaba de explicarse.

Solución

Etapa 1: Se divide la ecuación en dos semirreacciones:

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac)$$

$$Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g)$$

Etapa 2: Se balancea cada semirreacción. En la primera, la presencia de un $Cr_2O_7^{2-}$ entre los reactivos requiere dos Cr^{3+} entre los productos. Los siete átomos de oxígeno del $Cr_2O_7^{2-}$ se balancean adicionando siete moléculas de H_2O a los productos. Entonces se balancean los 14 átomos de hidrógeno de 7 H_2O mediante la adición de 14 H^+ a los reactivos:

$$14\,H^+(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$$

Después, se balancea la carga añadiendo electrones del lado izquierdo de la ecuación de manera que la carga total sea la misma en ambos lados:

$$6\,e^- + 14\,H^+(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$$

Este resultado se verifica revisando los cambios en el estado de oxidación. Cada átomo de cromo va de +6 a +3, ganando tres electrones; por lo tanto, los dos átomos de Cr en el $Cr_2O_7^{2-}$ ganan seis electrones, de acuerdo con la semirreacción.

En la segunda semirreacción se requieren dos Cl^- para balancear un Cl_2:

$$2\,Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g)$$

Se agregan dos electrones al lado derecho para lograr el balance de carga:

$$2\,Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

Este resultado concuerda con los cambios de los estados de oxidación. Cada átomo de cloro va de −1 a 0, perdiendo un electrón; por lo tanto, los dos átomos de cloro pierden dos electrones.

Etapa 3: Se iguala el número de electrones transferidos en las dos semirreacciones. Para hacerlo, se multiplica por 3 el Cl de la semirreacción, de manera que el número de electrones ganados en la semirreacción de Cr (6) sea igual al número perdido en la semirreacción de Cl, permitiendo a los electrones cancelarse cuando se suman las semirreacciones:

$$6\,Cl^-(ac) \longrightarrow 3\,Cl_2(g) + 6\,e^-$$

Etapa 4: Las ecuaciones se suman para dar la ecuación balanceada:

$$14\,H^+(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + 6\,Cl^-(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l) + 3\,Cl_2(g)$$

Etapa 5: Existe igual número de átomos de cada tipo en los dos lados de la ecuación (14 H, 2 Cr, 7 O, 6 Cl). Además, la carga es la misma en los dos lados (6+). Así, la ecuación está balanceada.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Complete y balancee las siguientes ecuaciones mediante el método de semirreacciones. Ambas reacciones ocurren en disolución ácida.

a) $Cu(s) + NO_3^-(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + NO_2(g)$

b) $Mn^{2+}(ac) + NaBiO_3(s) \longrightarrow Bi^{3+}(ac) + MnO_4^-(ac)$

Respuestas: ***a***) $Cu(s) + 4\,H^+(ac) + 2\,NO_3^-(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$

b) $2\,Mn^{2+}(ac) + 5\,NaBiO_3(s) + 14\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,MnO_4^-(ac) + 5\,Bi^{3+}(ac) + 5\,Na^+(ac) + 7\,H_2O(l)$

Balanceo de ecuaciones para reacciones que ocurren en una disolución básica

Si una reacción rédox ocurre en una disolución básica, la ecuación debe balancearse empleando OH^- y H_2O en lugar de H^+ y H_2O. Un enfoque es balancear primero estas semirreacciones como si se llevaran a cabo en disolución ácida; luego, se cuenta el número de H^+ en cada semirreacción y se agrega el mismo número de OH^- a *cada lado* de la semirreacción. De esta forma, la reacción está balanceada en masa porque se agrega lo mismo en ambos lados. En esencia, lo que se hace es "neutralizar" los protones para formar agua ($H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$) del lado que contiene H^+, y el otro lado termina con el OH^-. Las moléculas de agua resultantes pueden cancelarse según se necesite.

EJERCICIO RESUELTO 20.3 Balanceo de ecuaciones rédox en una disolución básica

Complete y balancee la siguiente ecuación para una reacción rédox que se realiza en una disolución básica:

$$CN^-(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow CNO^-(ac) + MnO_2(s) \quad \text{(disolución básica)}$$

SOLUCIÓN

Análisis Se cuenta con una ecuación incompleta para una reacción rédox básica y se pide balancearla.

Estrategia Se realizan las primeras etapas de nuestro procedimiento como si la reacción estuviera ocurriendo en disolución ácida. Luego se agrega el número adecuado de iones de OH^- a cada lado de la ecuación, combinando H^+ con OH^- para formar H_2O. Se completa el proceso simplificando la ecuación.

Solución

Etapa 1: Se escriben las semirreacciones incompletas y no balanceadas:

$$CN^-(ac) \longrightarrow CNO^-(ac)$$
$$MnO_4^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s)$$

Etapa 2: Se balancea cada semirreacción como si ocurriera en una disolución ácida:

$$CN^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow CNO^-(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^-$$
$$3\,e^- + 4\,H^+(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$$

Ahora se considera que la reacción ocurre en una disolución básica, agregando OH^- a ambos lados de las semirreacciones para neutralizar el H^+:

$$CN^-(ac) + H_2O(l) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow CNO^-(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- + 2\,OH^-(ac)$$
$$3\,e^- + 4\,H^+(ac) + MnO_4^-(ac) + 4\,OH^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l) + 4\,OH^-(ac)$$

Se "neutralizan" H^+ y OH^- mediante la formación de H_2O cuando se encuentran del mismo lado de ambas semirreacciones:

$$CN^-(ac) + H_2O(l) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow CNO^-(ac) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^-$$
$$3\,e^- + 4\,H_2O(l) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l) + 4\,OH^-(ac)$$

Después, se cancelan las moléculas de agua que aparecen como reactivos y como productos:

$$CN^-(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow CNO^-(ac) + H_2O(l) + 2\,e^-$$
$$3\,e^- + 2\,H_2O(l) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + 4\,OH^-(ac)$$

Ahora ambas semirreacciones están balanceadas. Es conveniente contar los átomos y la carga global.

Etapa 3: Se multiplica la semirreacción de cianuro por 3, lo cual da 6 electrones del lado del producto, y se multiplica la semirreacción de permanganato por 2, lo cual da 6 electrones del lado del reactivo:

$$3\,CN^-(ac) + 6\,OH^-(ac) \longrightarrow 3\,CNO^-(ac) + 3\,H_2O(l) + 6\,e^-$$
$$6\,e^- + 4\,H_2O(l) + 2\,MnO_4^-(ac) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + 8\,OH^-(ac)$$

Etapa 4: Se suman las dos semirreacciones y se simplifica cancelando las especies que aparecen como reactivos y como productos:

$$3\,CN^-(ac) + H_2O(l) + 2\,MnO_4^-(ac) \longrightarrow 3\,CNO^-(ac) + 2\,MnO_2(s) + 2\,OH^-(ac)$$

Etapa 5: Se verifica que los átomos y las cargas estén balanceados.

Existen 3 C, 3 N, 2 H, 9 O, 2 Mn y una carga 5– en ambos lados de la ecuación.

Comentario Es importante recordar que este procedimiento no implica que los iones H^+ estén involucrados en la reacción química. Recuerde que en las disoluciones acuosas a 20 °C, $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$. Así, $[H^+]$ es muy pequeña en esta disolución básica. (Sección 16.3)

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Complete y balancee las siguientes ecuaciones para las reacciones de oxidación-reducción que ocurren en una disolución básica:

a) $NO_2^-(ac) + Al(s) \longrightarrow NH_3(ac) + Al(OH)_4^-(ac)$

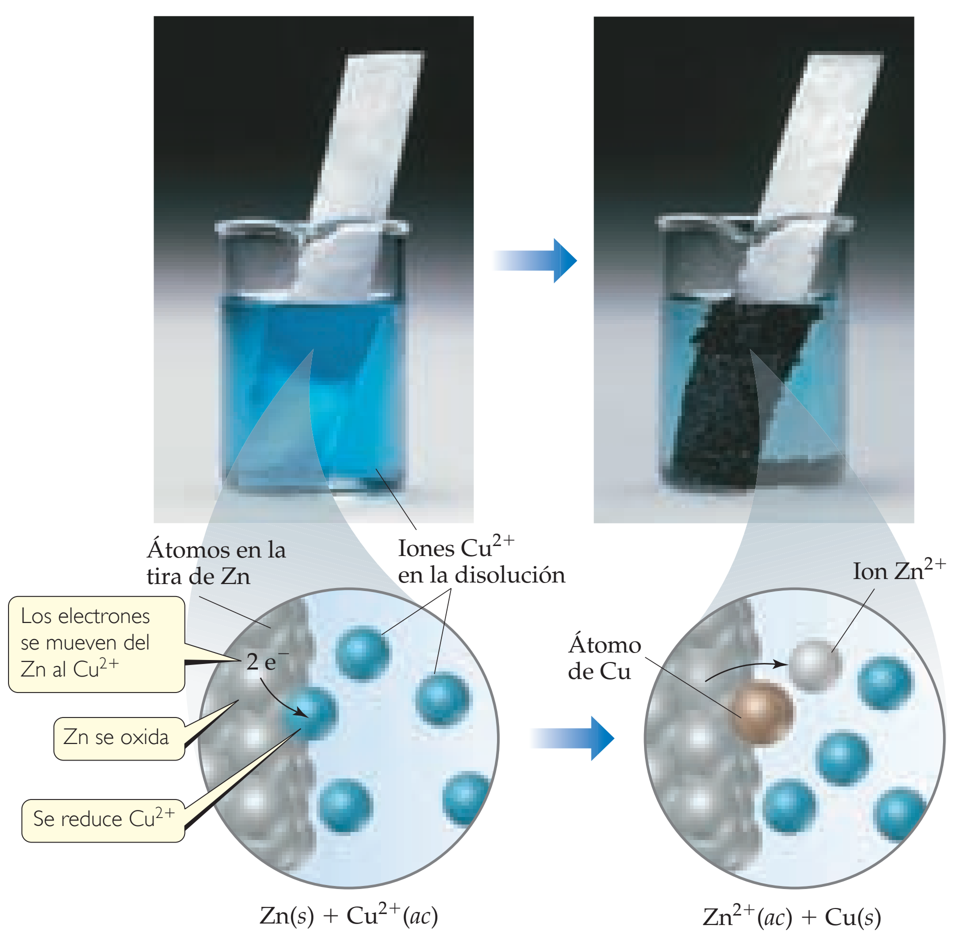
b) $Cr(OH)_3(s) + ClO^-(ac) \longrightarrow CrO_4^{2-}(ac) + Cl_2(g)$

Respuestas: ***a***) $NO_2^-(ac) + 2\,Al(s) + 5\,H_2O(l) + OH^-(ac) \longrightarrow NH_3(ac) + 2\,Al(OH)_4^-(ac)$

b) $2\,Cr(OH)_3(s) + 6\,ClO^-(ac) \longrightarrow 2\,CrO_4^{2-}(ac) + 3\,Cl_2(g) + 2\,OH^-(ac) + 2\,H_2O(l)$

IMAGINE

¿Por qué disminuye la intensidad del color de la disolución azul conforme procede la reacción?



▲ **FIGURA 20.3** **Una reacción espontánea de oxidación-reducción que implica zinc y cobre.**

20.3 CELDAS VOLTAICAS

La energía liberada en una reacción rédox espontánea se puede utilizar para generar energía eléctrica. Esta tarea se realiza a través de una **celda voltaica** (o **galvánica**), un dispositivo en el cual la transferencia de electrones se realiza mediante una ruta externa, en lugar de hacerlo directamente entre los reactivos presentes en el mismo vaso de reacción.

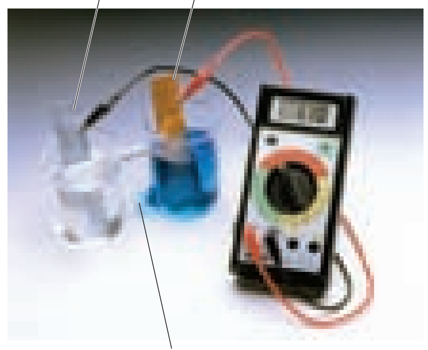
Esta reacción espontánea ocurre cuando se coloca una tira de zinc en contacto con una disolución que tiene Cu^{2+}. Al realizarse la reacción, el color azul de los iones $Cu^{2+}(ac)$ se desvanece y el cobre metálico se deposita en el zinc. Al mismo tiempo, el zinc comienza a disolverse. Estas transformaciones, que se ilustran en la ▲ **FIGURA 20.3**, se resumen mediante la ecuación

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s) \quad [20.7]$$

La ▶ **FIGURA 20.4** muestra una celda voltaica que utiliza la reacción rédox dada en la ecuación 20.7. Aunque el montaje experimental que aparece en la figura 20.4 es más complejo que el de la figura 20.3, la reacción es la misma en ambos casos. La diferencia importante es que en la celda voltaica, el Zn metálico y el $Cu^{2+}(ac)$ no están en contacto directo entre sí. En vez de ello, el Zn metálico está en contacto con el $Zn^{2+}(ac)$ en una semicelda de un compartimento, y el metal Cu está en contacto con el $Cu^{2+}(ac)$ en una semicelda del otro compartimento. Como consecuencia, la reducción del Cu^{2+} solo puede ocurrir mediante el flujo de electrones a través de un circuito externo, es decir, el alambre que conecta las tiras de Zn y Cu. Los electrones que fluyen por el alambre y los iones que se mueven en la disolución constituyen una *corriente eléctrica*. Este flujo de carga eléctrica se utiliza para realizar trabajo eléctrico.

IMAGINE

¿Cuál metal, Cu o Zn, se oxida en esta celda voltaica?



▲ **FIGURA 20.4** **Una celda voltaica de Cu-Zn basada en la reacción de la ecuación 20.7.**

Los dos metales sólidos conectados mediante el circuito externo se llaman *electrodos*. Por definición, el electrodo en el que ocurre la oxidación se llama **ánodo** y el electrodo en el cual sucede la reducción se llama **cátodo**.* Los electrodos pueden estar hechos de materiales que participan en la reacción, como en el presente ejemplo. En el transcurso de la reacción, el electrodo de Zn desaparece gradualmente y el electrodo de cobre gana masa. De manera más común, los electrodos están hechos de un material conductor, como platino o grafito, que no pierde ni gana masa durante la reacción, pero que funciona como una superficie que permite la transferencia de electrones.

A cada compartimento de una celda voltaica se le conoce como *semicelda*, que son los sitios de la semirreacción de oxidación y de la semirreacción de reducción. (En la terminología actual, lo que en química se conoce como *semicelda*, en electroquímica se denomina *electrodo*). En el presente ejemplo, el Zn se oxida y el Cu^{2+} se reduce:

Ánodo (semirreacción de oxidación) $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$

Cátodo (semirreacción de reducción) $Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$

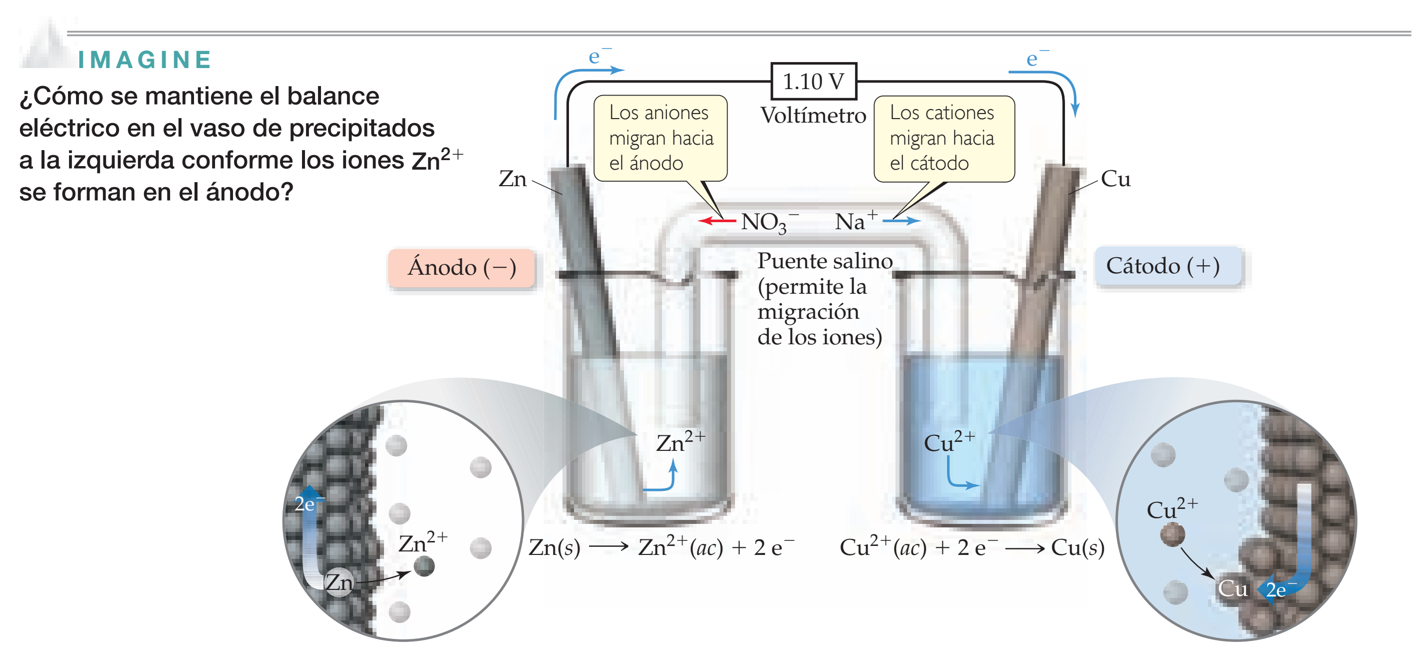
Los electrones están disponibles una vez que el zinc metálico se oxida en el ánodo y fluyen a través del circuito externo al cátodo, donde se consumen al reducirse el Cu^{2+} (*ac*). Como el Zn(*s*) se oxida en la celda, el electrodo de zinc pierde masa y la concentración de la disolución de Zn^{2+} se incrementa mientras la celda está en operación. Al mismo tiempo, el electrodo de Cu gana masa y la disolución de Cu^{2+} se vuelve menos concentrada al reducirse el Cu^{2+} a Cu(*s*).

Para que una celda voltaica funcione, las disoluciones en las dos semiceldas deben permanecer eléctricamente neutras. Al oxidarse el Zn en la semicelda del ánodo, los iones Zn^{2+} entran a la disolución, alterando el balance de carga inicial Zn^{2+}/SO_4^{2-}. Para mantener la disolución eléctricamente neutra, debe haber algún medio para que los cationes Zn^{2+} migren hacia fuera de la semicelda del ánodo y los aniones migren hacia dentro. De igual forma, la reducción de Cu^{2+} en el cátodo elimina a esos cationes de la disolución, dejando un exceso de aniones SO_4^{2-} en esa semicelda. Para mantener la neutralidad eléctrica, algunos de esos aniones deben migrar hacia fuera de la semicelda del cátodo y los iones positivos deben migrar hacia dentro. En efecto, no ocurre un flujo de electrones medible entre los electrodos a menos que se proporcione un medio para que los iones migren a través de la disolución desde una semicelda a la otra y, de esta manera, se complete el circuito.

En la figura 20.4, un disco de vidrio poroso que separa las dos semiceldas permite una migración de iones que mantiene la neutralidad eléctrica de las disoluciones. En la ▼ **FIGURA 20.5** un *puente salino* sirve para este propósito. El puente salino consiste en un tubo en forma de U que contiene una disolución electrolítica, como $NaNO_3(ac)$, cuyos iones no reaccionarán con

IMAGINE

¿Cómo se mantiene el balance eléctrico en el vaso de precipitados a la izquierda conforme los iones Zn^{2+} se forman en el ánodo?

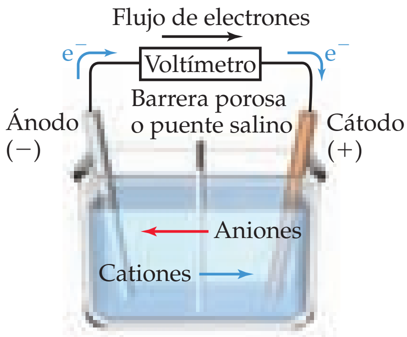


▲ **FIGURA 20.5 Celda voltaica que utiliza un puente salino para completar el circuito eléctrico.**

*Para ayudar a recordar estas definiciones, observe que *ánodo* y *oxidación* comienzan con una vocal y que *cátodo* y *reducción* con una consonante. En español existe otra mnemotecnia, que se conoce como “regla de la rana”, ya que la rana CROA (cátodo-reducción; oxidación-ánodo).

otros iones en la celda voltaica o con los electrodos. Con frecuencia, el electrolito se incorpora a una pasta o un gel de manera que la disolución electrolítica no se derrame cuando el tubo en U se invierta. Al realizarse la oxidación y la reducción en los electrodos, los iones del puente salino migran en las dos semiceldas: los cationes migran a la semicelda del cátodo y los aniones migran hacia el compartimento del ánodo para neutralizar la carga en las disoluciones de las semiceldas. Cualquiera que sea el medio para permitir que los iones migren entre las semiceldas, *los aniones siempre migran hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo*.

La ▶ **FIGURA 20.6** resume las diversas relaciones en una celda voltaica. En especial, observe que *los electrones fluyen desde el ánodo a través del circuito externo hacia al cátodo*. Debido a este flujo direccional, el ánodo en una celda voltaica se identifica con un signo negativo y el cátodo con un signo positivo. Los electrones pueden visualizarse como si fueran atraídos hacia el cátodo positivo desde el ánodo negativo a través del circuito externo. Sin embargo, los iones migran en contra del campo eléctrico, pues en estas celdas el ánodo es negativo y el cátodo positivo.



▲ **FIGURA 20.6 Resumen de reacciones que ocurren en una celda voltaica.** Las semiceldas pueden separarse mediante una barrera de vidrio poroso (como en la figura 20.4) o por un puente salino (como en la figura 20.5).

EJERCICIO RESUELTO 20.4 Descripción de una celda voltaica

La reacción de oxidación-reducción

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,I^-(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 3\,I_2(s) + 7\,H_2O(l)$$

es espontánea. Se tienen dos disoluciones acuosas, una que contiene $K_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4 y otra de KI, las cuales se vierten en dos vasos de precipitados distintos. Se utiliza un puente salino para comunicar los vasos. En cada disolución se suspende un conductor metálico (como una lámina de platino), que no reacciona con ninguna de las disoluciones, y los dos conductores se conectan mediante alambres a través de un voltímetro o de algún otro dispositivo para detectar una corriente eléctrica. La celda voltaica resultante genera una corriente eléctrica. Indique las reacciones que ocurren en el ánodo y en el cátodo, la dirección de la migración de los electrones y de los iones, así como los signos de los electrodos.

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene la ecuación de la reacción espontánea que se realiza en una celda voltaica y una descripción de la forma en que se construye la celda. Se nos pide escribir las semirreacciones que ocurren en el ánodo y en el cátodo, así como las direcciones de los movimientos de los electrones y de los iones y los signos de los electrodos.

Estrategia El primer paso es dividir la ecuación química en semirreacciones, de manera que puedan identificarse los procesos de oxidación y de reducción. Entonces se utilizan las definiciones de ánodo y cátodo y la otra terminología resumida en la figura 20.6.

Solución En una semirreacción, el $Cr_2O_7^{2-}(ac)$ se convierte en $Cr^{3+}(ac)$. Si se inicia con estos iones y luego se completa el balanceo de la semirreacción, resulta

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$$

En la otra semirreacción, el $I^-(ac)$ se convierte en $I_2(s)$:

$$6\,I^-(ac) \longrightarrow 3\,I_2(s) + 6\,e^-$$

Ahora se puede emplear el resumen de la figura 20.6 como apoyo para describir la celda voltaica. La primera semirreacción corresponde al proceso de reducción (electrones del lado del reactivo de la ecuación). Por definición, el proceso de reducción ocurre en el cátodo. La segunda semirreacción corresponde al proceso de oxidación (los electrones del lado del producto de la ecuación), la cual se realiza en el ánodo.

Los iones I^- son la fuente de electrones y los iones $Cr_2O_7^{2-}$ aceptan electrones. Por lo tanto, los electrones fluyen a través de un circuito externo desde el electrodo sumergido en la disolución KI (el ánodo) hacia el electrodo inmerso en la disolución de $K_2Cr_2O_7{-}H_2SO_4$ (el cátodo). Los electrodos mismos no reaccionan de ninguna manera; simplemente conforman un medio para transferir electrones desde o hacia las disoluciones. Los cationes se mueven a través de las disoluciones hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. El ánodo (desde el cual se mueven los electrones) es el electrodo negativo, y el cátodo (hacia el cual se mueven los electrones) es el electrodo positivo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Las dos semirreacciones en una celda voltaica son

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$$

$$ClO_3^-(ac) + 6\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow Cl^-(ac) + 3\,H_2O(l)$$

a) Indique cuál reacción se efectúa en el ánodo y cuál en el cátodo. ***b***) ¿Cuál electrodo se consume en la reacción de la celda? ***c***) ¿Cuál electrodo es positivo?

Respuestas: ***a***) La primera reacción se efectúa en el ánodo y la segunda en el cátodo. ***b***) El ánodo (Zn) se consume en la reacción de la celda. ***c***) El cátodo es positivo

20.4 POTENCIALES DE CELDA EN CONDICIONES ESTÁNDAR

¿Por qué los electrones se transfieren espontáneamente de un átomo de Zn a un ion Cu^{2+}, ya sea de manera directa como en la figura 20.3 o a través de un circuito externo como en la figura 20.4? Para establecer una analogía, podemos comparar el flujo de electrones con el flujo de agua en una cascada (▼ **FIGURA 20.7**). El agua fluye de manera espontánea sobre la cascada debido a la diferencia en la energía potencial entre las partes superior e inferior de la cascada. (Sección 5.1) De manera similar, los electrones fluyen espontáneamente a través de un circuito externo desde el ánodo de una celda voltaica hacia el cátodo, debido a la diferencia en la energía potencial. La energía potencial de los electrones es mayor en el ánodo que en el cátodo. Así, los electrones fluyen de manera espontánea hacia el electrodo con el potencial eléctrico más positivo.

La diferencia en la energía potencial por carga eléctrica (es decir, la *diferencia de potencial*) entre dos electrodos se mide en volts. Un volt (V) es la diferencia de potencial necesaria para impartir 1 joule (J) de energía a una carga de 1 coulomb (C):

$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

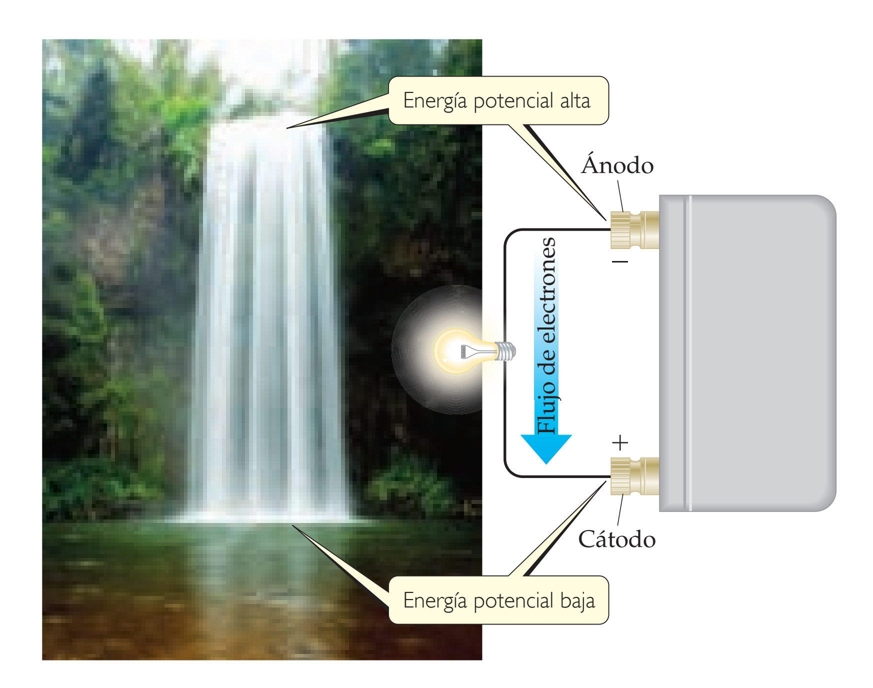
Recuerde que un electrón tiene una carga de 1.60×10^{-19} C. (Sección 2.2)

La diferencia de potencial entre los dos electrodos de una celda voltaica se denomina **potencial de celda**, que se representa como E_{celda}. La diferencia de potencial proporciona la fuerza impulsora que empuja a los electrones a través del circuito externo, por lo que también se le llama **fuerza electromotriz** ("que causa el movimiento de electrones") o **fem**. Debido a que E_{celda} se mide en volts, con frecuencia se suele hacer referencia a esta como el *voltaje* de la celda.

El potencial de celda de cualquier celda voltaica (cuando ocurre una transferencia de electrones espontánea) es positivo. La magnitud del potencial de celda depende de las reacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo, las concentraciones de los reactivos y de los productos y la temperatura, la cual se supondrá que es 25 °C, a menos que se indique algo diferente. En esta sección, el enfoque es sobre las celdas que funcionan a 25 °C en *condiciones estándar*. De la tabla 19.2, recuerde que las condiciones estándar incluyen concentraciones 1 *M* para los reactivos y los productos en disolución, y 1 atm de presión para aquellos que son gases. En condiciones estándar, el potencial de celda se denomina **potencial estándar de celda** o **fem estándar** y se designa como $E°_{celda}$. Por ejemplo, para la celda voltaica Zn-Cu de la figura 20.5, el potencial estándar de celda a 25 °C es +1.10 V:

$$\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(ac, 1\,M) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac, 1\,M) + \text{Cu}(s) \quad E°_{celda} = +1.10 \text{ V}$$

Recuerde que el superíndice ° indica condiciones de estado estándar. (Sección 5.7)



▶ **FIGURA 20.7 Analogía del agua en una caída con el flujo de electrones en una celda.**



PIÉNSELO UN POCO

Si el potencial estándar de celda es $E^\circ_{celda} = +0.85$ V a 25 °C, ¿la reacción rédox de la celda es espontánea?

Potenciales estándar de reducción

El potencial estándar de celda de una celda voltaica, E°_{celda}, depende de las semiceldas del cátodo y del ánodo implicadas. En principio, se podrían tabular los potenciales estándar de celda para todas las combinaciones posibles de cátodo/ánodo. Sin embargo, no es necesario llevar a cabo esta ardua tarea. En vez de ello, se puede asignar un potencial estándar a cada semicelda y luego utilizar los potenciales de semicelda para determinar E°_{celda}. El potencial de celda es la diferencia entre dos potenciales de semicelda. Por convenio, el potencial asociado con cada electrodo se elige para ser el potencial de *reducción* en ese electrodo. Así, se tabulan los potenciales estándar de semicelda para las reacciones de reducción, lo cual significa que estos son **potenciales estándar de reducción,** denotados como E°_{red}. El potencial estándar de celda, E°_{celda}, es el potencial estándar de reducción de la reacción del cátodo, E°_{red} (cátodo), *menos* el potencial estándar de reducción de la reacción del ánodo, E°_{red} (ánodo):

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{red}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{red}\,(\text{ánodo}) \qquad [20.8]$$

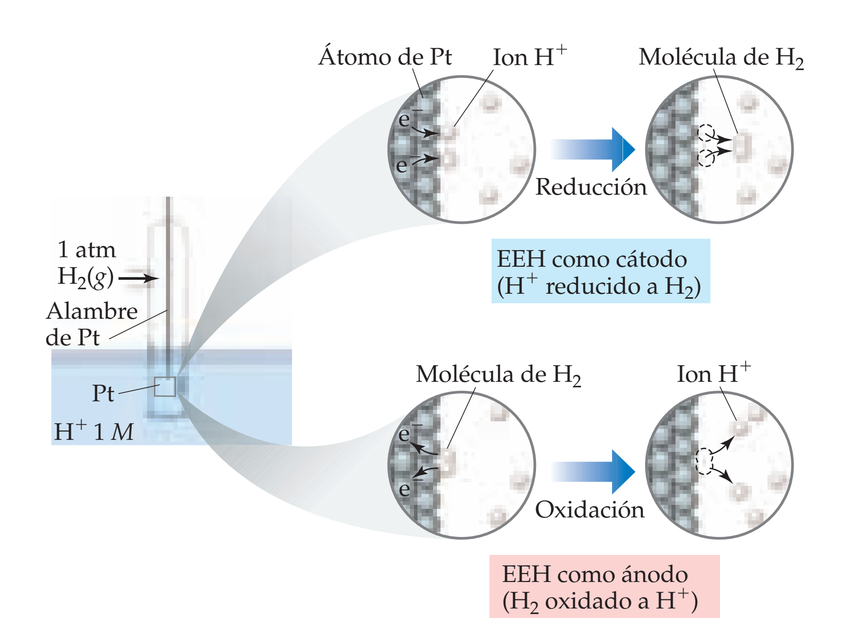
No es posible medir directamente el potencial estándar de reducción de una semirreacción. Sin embargo, si se asigna un potencial estándar de reducción a una cierta semirreacción de referencia, entonces se podrá determinar los potenciales estándar de reducción de otras semirreacciones con respecto a ese valor de referencia. La semirreacción de referencia es la reducción de $H^+(ac)$ a $H_2(g)$ en condiciones estándar, a la cual se le asigna un potencial estándar de reducción de exactamente 0 V:

$$2\,H^+(ac, 1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1\,\text{atm}) \quad E^\circ_{red} = 0\,V \qquad [20.9]$$

Un electrodo diseñado para producir esta semirreacción se denomina **electrodo estándar de hidrógeno** (EEH). Un EEH está compuesto por un alambre de platino conectado a una pieza de laminilla de platino cubierta de platino finamente dividido, que sirve como una superficie inerte para la reacción (▼ **FIGURA 20.8**). El EEH permite que el platino esté en contacto con $H^+(ac)$ 1 *M* y una corriente de gas hidrógeno a 1 atm. El EEH puede operar como el ánodo o el cátodo de una celda, dependiendo de la naturaleza del otro electrodo.

La ▶ **FIGURA 20.9** muestra una celda voltaica que utiliza un EEH. La reacción espontánea es la mostrada en la figura 20.1, es decir, la oxidación del Zn y la reducción de H^+:

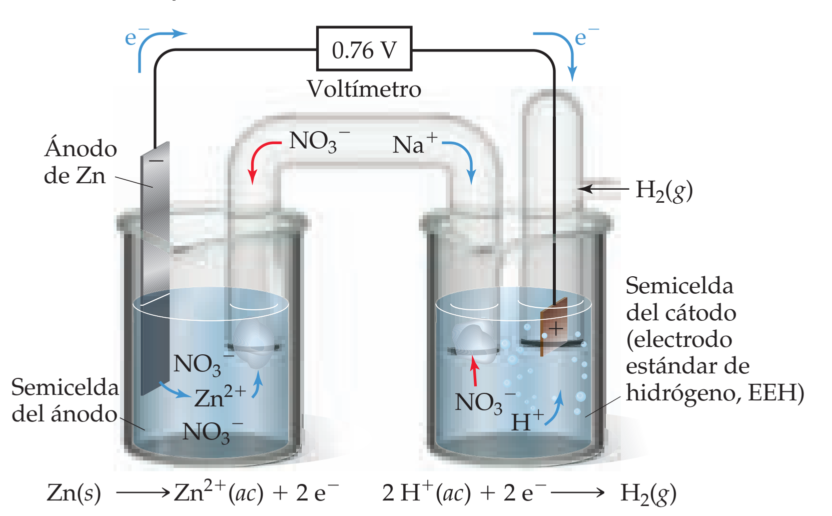
$$Zn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$



◀ **FIGURA 20.8 El electrodo estándar de hidrógeno (EEH) se utiliza como electrodo de referencia.**

IMAGINE

¿Por qué el Na^+ migra al cátodo de la semicelda conforme procede la reacción de celda?



▶ **FIGURA 20.9 Celda voltaica que utiliza un electrodo estándar de hidrógeno (EEH).** La semicelda del ánodo es Zn metálico en una disolución de $Zn(NO_3)_2(ac)$ y la semicelda del cátodo es el EEH en una disolución de $HNO_3(ac)$.

Cuando la celda se opera en condiciones estándar, el potencial de celda es +0.76 V. Mediante el potencial estándar de celda ($E^\circ_{celda} = 0.76$ V), el potencial estándar de reducción definido para H^+ ($E^\circ_{red} = 0$ V) y la ecuación 20.8, puede determinarse el potencial estándar de reducción para la semirreacción Zn^{2+}/Zn:

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{red}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{red}\,(\text{ánodo})$$

$$+0.76\text{ V} = 0\text{ V} - E^\circ_{red}\,(\text{ánodo})$$

$$E^\circ_{red}\,(\text{ánodo}) = -0.76\text{ V}$$

Así, un potencial estándar de reducción de −0.76 V puede asignarse a la reducción del Zn^{2+} a Zn:

$$Zn^{2+}(ac, 1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E^\circ_{red} = -0.76\text{ V}$$

La reacción se escribe como una reducción, aunque la reacción del Zn en la figura 20.9 es una oxidación. *Cada vez que se asigna un potencial eléctrico a una semirreacción, la reacción se escribe como una reducción*. Sin embargo, las semirreacciones son reversibles, siendo posible operar como reducciones u oxidaciones. En consecuencia, algunas veces las semirreacciones se escriben empleando dos flechas ($\rightleftharpoons$) entre los reactivos y los productos, como en las reacciones en equilibrio.

Los potenciales estándar de reducción para otras semirreacciones se pueden determinar en forma análoga a la utilizada para la semirreacción Zn^{2+}/Zn. La ▶ **TABLA 20.1** muestra algunos potenciales estándar de reducción; en el apéndice E aparece una lista más completa. Estos potenciales estándar de reducción, con frecuencia llamados *potenciales de semicelda*, se pueden combinar para calcular los valores para una gran variedad de celdas voltaicas.

PIÉNSELO UN POCO

En la semirreacción $Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(ac)$, ¿cuáles son las condiciones estándar para el reactivo y el producto?

Debido a que el potencial eléctrico mide la energía potencial por carga eléctrica, los potenciales estándar de reducción son propiedades intensivas.  (Sección 1.3) En otras palabras, si se incrementa la cantidad de sustancias en una reacción rédox, aumentan tanto la energía como las cargas implicadas, pero la razón de la energía (joules) a la carga eléctrica (coulombs) permanece constante (V = J/C). Así, *cambiar el coeficiente estequiométrico en una semirreacción no afecta el valor del potencial estándar de reducción.* Por ejemplo, E°_{red} para la reducción de 10 moles de Zn^{2+} es la misma que para la reducción de 1 mol de Zn^{2+}.

$$10\,Zn^{2+}(ac, 1\,M) + 20\,e^- \longrightarrow 10\,Zn(s) \qquad E^\circ_{red} = -0.76\text{ V}$$

TABLA 20.1 • Potenciales estándar de reducción en agua a 25 °C

E°_{red} (V)	Semirreacción de reducción
+2.87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac)$
+1.51	$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(l)$
+1.36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac)$
+1.33	$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O(l)$
+1.23	$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
+1.06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(ac)$
+0.96	$NO_3^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$
+0.80	$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0.77	$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$
+0.68	$O_2(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$
+0.59	$MnO_4^-(ac) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$
+0.54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(ac)$
+0.40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$
+0.34	$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0 [definido]	$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
−0.28	$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
−0.44	$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
−0.76	$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
−0.83	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$
−1.66	$Al^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
−2.71	$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s)$
−3.05	$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s)$

EJERCICIO RESUELTO 20.5 **Cálculo de E°_{red} de E°_{celda}**

Para la celda voltaica Zn-Cu^{2+} que se muestra en la figura 20.5, se tiene

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac, 1\,M) \longrightarrow Zn^{2+}(ac, 1\,M) + Cu(s) \quad E^\circ_{celda} = 1.10\text{ V}$$

Dado que el potencial estándar de reducción de Zn^{2+} a Zn(*s*) es −0.76 V, calcule el E°_{red} para la reducción de Cu^{2+} a Cu:

$$Cu^{2+}(ac, 1\,M) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

SOLUCIÓN

Análisis Se dan E°_{celda} y E°_{red} para el Zn^{2+} y se pide calcular E°_{red} para el Cu^{2+}.

Estrategia En la celda voltaica, el Zn se oxida y, por lo tanto, es el ánodo. De esta manera, el valor E°_{red} dado para Zn^{2+} es E°_{red} (ánodo). Debido a que el Cu^{2+} se reduce, está en la semicelda del cátodo. Así, el potencial de reducción desconocido para el Cu^{2+} es E°_{red} (cátodo). Si se conocen E°_{celda} y E°_{red} (ánodo), se utiliza la ecuación 20.8 para despejar E°_{red} (cátodo).

Solución

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{red}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{red}\,(\text{ánodo})$$

$$1.10\text{ V} = E^\circ_{red}\,(\text{cátodo}) - (-0.76\text{ V})$$

$$E^\circ_{red}\,(\text{cátodo}) = 1.10\text{ V} - 0.76\text{ V} = 0.34\text{ V}$$

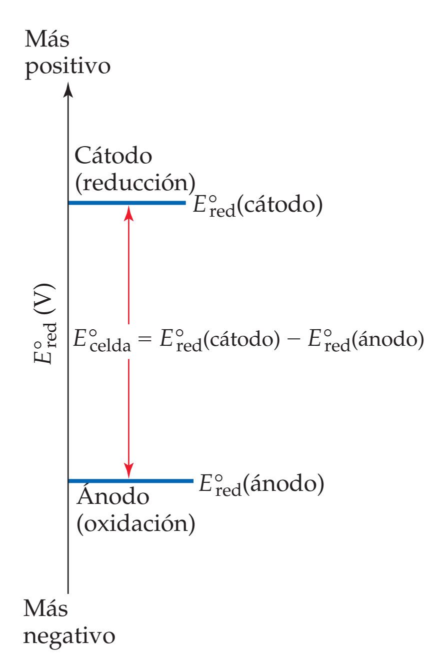
Comprobación Este potencial estándar de reducción concuerda con el que se muestra en la tabla 20.1.

Comentario: El potencial estándar de reducción para el Cu^{2+} se representa como $E^\circ_{Cu^{2+}} = 0.34$ V y el de Zn^{2+} como $E^\circ_{Zn^{2+}} = -0.76$ V. El subíndice identifica el ion que se reduce en la semirreacción de reducción.

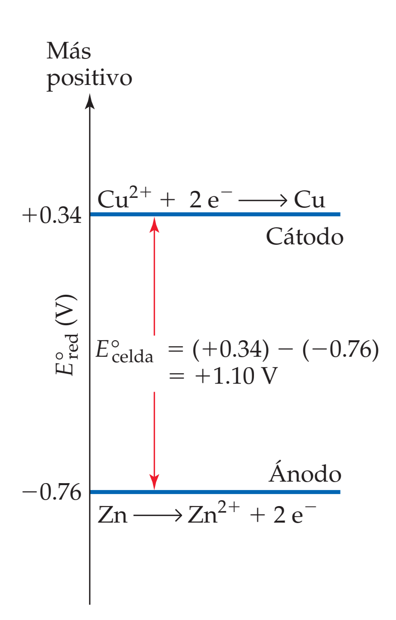


IMAGINE

Dados los valores E°_{red} para los dos electrodos en una celda voltaica estándar, ¿cómo se determina cuál electrodo es el cátodo?



▲ **FIGURA 20.10 Representación gráfica del potencial estándar de celda de una celda voltaica.**



▲ **FIGURA 20.11 Potenciales de semicelda y potencial estándar de celda para la celda voltaica Zn-Cu.**

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El potencial estándar de celda es 1.46 V para una celda voltaica con base en las siguientes semirreacciones:

$$In^+(ac) \longrightarrow In^{3+}(ac) + 2\,e^-$$

$$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(ac)$$

Utilizando los datos de la tabla 20.1, calcule E°_{red} para la reducción de In^{3+} a In^+.

Respuesta: −0.40 V

EJERCICIO RESUELTO 20.6 Cálculo de E°_{celda} a partir de E°_{red}

Con base en la tabla 20.1, calcule E°_{celda} para la celda voltaica descrita en el ejercicio resuelto 20.4, el cual se basa en la reacción

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,I^-(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 3\,I_2(s) + 7\,H_2O(l)$$

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene la ecuación para una reacción rédox y se pide utilizar los datos en la tabla 20.1 para calcular el potencial estándar de celda para la celda voltaica asociada.

Estrategia El primer paso es identificar las semirreacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo, lo que se hizo en el ejercicio resuelto 20.4. Entonces se utiliza la tabla 20.1 y la ecuación 20.8 para calcular el potencial estándar de celda.

Solución Las semirreacciones son

Cátodo: $$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$$

Ánodo: $$6\,I^-(ac) \longrightarrow 3\,I_2(s) + 6\,e^-$$

De acuerdo con la tabla 20.1, el potencial estándar de reducción para la reducción de $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} es +1.33 V, y el potencial estándar de reducción para la reducción de I_2 a I^- (la inversa de la semirreacción de oxidación) es +0.54 V. Entonces se emplean estos valores en la ecuación 20.8:

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{red}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{red}\,(\text{ánodo}) = 1.33\text{ V} - 0.54\text{ V} = 0.79\text{ V}$$

Aunque debe multiplicarse por 3 la semirreacción del yoduro para obtener una ecuación balanceada, el valor de E°_{red} *no* se multiplica por 3. Como se ha observado, el potencial estándar de reducción es una propiedad intensiva, de manera que es independiente de los coeficientes estequiométricos.

Comprobación El potencial de celda, 0.79 V, es un número positivo. Como ya se mencionó, una celda voltaica debe tener un potencial de celda positivo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Mediante los datos de la tabla 20.1, calcule la fem estándar para una celda que utiliza la siguiente reacción de celda general $2\,Al(s) + 3\,I_2(s) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 6\,I^-(ac)$.

Respuesta: 0.54 V − (−1.66 V) = 2.20 V

Para cada semicelda en una celda voltaica, el potencial estándar de reducción proporciona una medida de la tendencia para que ocurra la reducción. *Cuanto más positivo sea el valor de E°_{red}, más grande será la tendencia para la reducción en condiciones estándar*. En cualquier celda voltaica que funciona en condiciones estándar, la reacción en el cátodo tiene un valor de E°_{red} más positivo que el de la reacción en el ánodo. Así, los electrones fluyen espontáneamente a través del circuito externo desde el electrodo con el valor más negativo de E°_{red} hacia el electrodo con el valor más positivo de E°_{red}.

En la ◀ **FIGURA 20.10** se ilustra el hecho de que el potencial estándar de celda es la diferencia entre los potenciales estándar de reducción del cátodo y el ánodo. El valor más positivo de E°_{red} identifica el cátodo, y la diferencia entre los dos potenciales estándar de reducción es el potencial estándar de celda. La ◀ **FIGURA 20.11** muestra los valores de E°_{red} para las dos semirreacciones en la celda voltaica Zn-Cu de la figura 20.5.

EJERCICIO RESUELTO 20.7 **Determinación de semirreacciones en los electrodos y cálculo de los potenciales de celda**

Una celda voltaica se basa en las dos semirreacciones estándar:

$$Cd^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cd(s)$$

$$Sn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$$

Utilice los datos del apéndice E para determinar ***a***) cuál semirreacción ocurre en el cátodo y cuál en el ánodo, y ***b***) el potencial estándar de celda.

SOLUCIÓN

Análisis Es necesario revisar E°_{red} para las dos semirreacciones. Entonces se utilizan estos valores, primero para predecir el cátodo y el ánodo, y luego calcular el potencial estándar de celda, E°_{red}.

Estrategia El cátodo tendrá la reducción con el valor E°_{red} más positivo, y el ánodo tendrá el valor E°_{red} menos positivo. Para escribir la semirreacción en el ánodo, se invierte la semirreacción escrita para la reducción, de manera que la semirreacción quede escrita como una oxidación.

Solución

a) De acuerdo con el apéndice E, $E^\circ_{red}(Cd^{2+}/Cd) = -0.403$ V y $(Sn^{2+}/Sn) = -0.136$ V. El potencial estándar de reducción para el Sn^{2+} es más positivo (menos negativo) que para el Cd^{2+}. Así que, la reducción de Sn^{2+} es la reacción que ocurre en el cátodo:

Cátodo: $$Sn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$$

Por lo tanto, la reacción del ánodo es la pérdida de electrones por el Cd:

Ánodo: $$Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(ac) + 2\,e^-$$

b) El potencial de celda está dado por la diferencia en los potenciales estándar de reducción en el cátodo y en el ánodo (ecuación 20.8):

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{red}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{red}\,(\text{ánodo}) = (-0.136\text{ V}) - (-0.403\text{ V}) = 0.267\text{ V}$$

Observe que no es importante que los valores de E°_{red} de ambas semirreacciones sean negativos; los valores negativos simplemente indican la manera en que estas reducciones se comparan con la reacción de referencia, la reducción de $H^+(ac)$.

Comprobación: El potencial de celda es positivo, como debe ser para una celda voltaica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una celda voltaica se basa en una semicelda de Co^{2+}/Co y una semicelda de AgCl/Ag. ***a***) ¿Cuál es la semirreacción que ocurre en al ánodo? ***b***) ¿Cuál es el potencial estándar de celda?

Respuestas: ***a***) $Co \longrightarrow Co^{2+} + 2\,e^-$; ***b***) +0.499 V

Poder de los agentes oxidantes y reductores

La tabla 20.1 lista las semirreacciones en orden decreciente en la tendencia para experimentar reducción. Por ejemplo, F_2 se localiza en la parte superior de la tabla, teniendo el valor más positivo para E°_{red}. Así, F_2 en la tabla 20.1 es la especie más fácil de reducir y, por lo tanto, es el agente oxidante más poderoso de la lista.

Entre los agentes oxidantes utilizados con más frecuencia están los halógenos, el O_2 y los oxianiones como $MnO_4{}^-$, $Cr_2O_7{}^{2-}$ y $NO_3{}^-$, cuyos átomos centrales tienen estados de oxidación altamente positivos. De acuerdo con la tabla 20.1, todas estas especies tienen grandes valores positivos E°_{red} y, por lo tanto, experimentan reducción con facilidad.

Cuanto más baja sea la tendencia de que ocurra una semirreacción en una dirección, más grande es la tendencia para que ocurra en la dirección opuesta. Así, *la semirreacción con el potencial de reducción más negativo en la tabla 20.1 es el más fácil de invertir como una oxidación.* Estando al final de la tabla 20.1, el $Li^+(ac)$ es la especie más difícil de reducir en esa lista y, por lo tanto, es el agente oxidante menos poderoso. No obstante que el $Li^+(ac)$ tiene poca tendencia a ganar electrones, la reacción inversa, la oxidación de Li(s) a $Li^+(ac)$, es una reacción altamente favorable. Así, el Li es el agente reductor más poderoso entre las sustancias de la tabla 20.1. (Observe que, debido a que la tabla 20.1 muestra semirreacciones como reducciones, solo las sustancias del lado del reactivo de las ecuaciones pueden actuar como agentes

oxidantes; solamente aquellas del lado de los productos pueden actuar como agentes reductores).

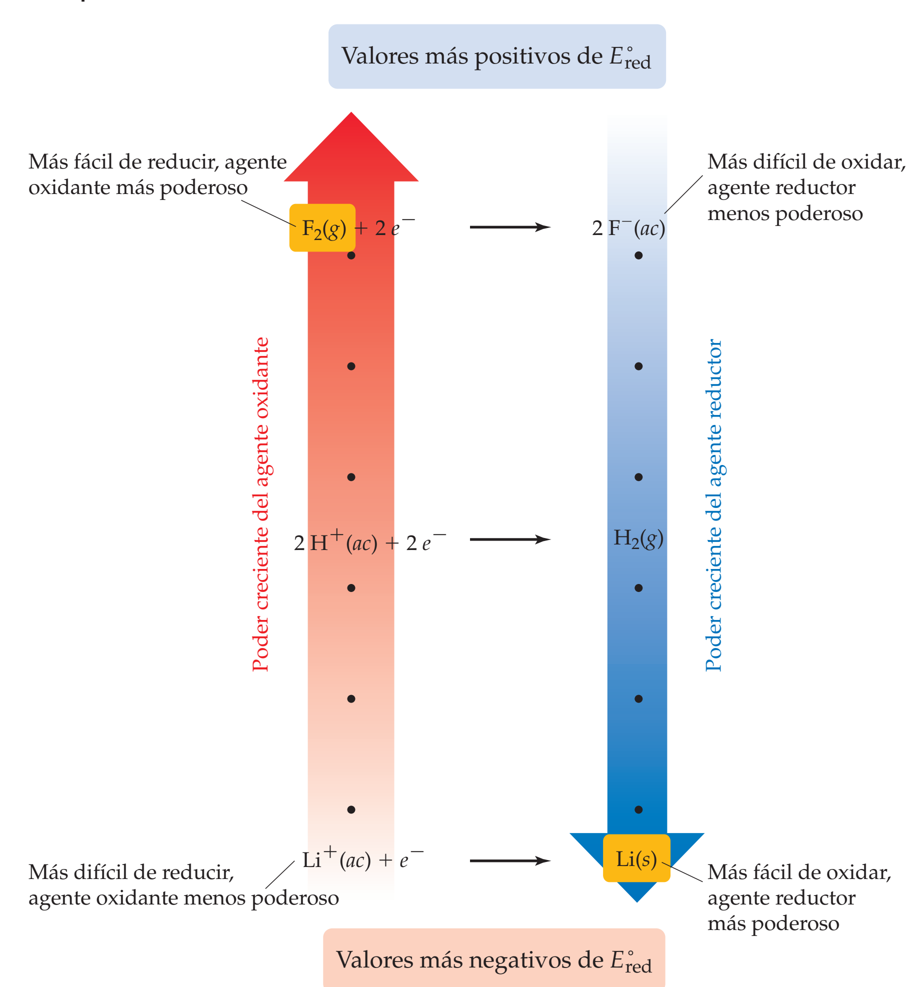
Entre los agentes reductores que se utilizan con más frecuencia se encuentran el H_2 y los metales activos, como los metales alcalinos y los alcalinotérreos. Otros metales cuyos cationes tienen valores de E°_{red} negativos, Zn y Fe, por ejemplo, se utilizan como agentes reductores. Las disoluciones de los agentes reductores son difíciles de almacenar por grandes periodos debido a la presencia ubicua de O_2, un buen agente oxidante.

La información contenida en la tabla 20.1 está resumida gráficamente en la ▼ **FIGURA 20.12**. Los reactivos en las semirreacciones en la parte superior de la tabla 20.1 se reducen con mayor facilidad y, por lo tanto, son los agentes oxidantes más poderosos. Así, la figura 20.12 muestra a $F_2(g)$ como el más poderoso agente oxidante (la posición arriba de la flecha roja). Los productos en las semirreacciones en la parte superior de la tabla 20.1 son los más difíciles de oxidar y son, en consecuencia, los agentes reductores menos poderosos en la tabla. Los reactivos en las semirreacciones al final de la tabla 20.1 son los más difíciles de reducir, por lo que son los agentes oxidantes más débiles. Los productos en las semirreacciones en la parte inferior de la tabla 20.1 son los más fáciles de oxidar y son los agentes reductores más poderosos.

La relación inversa entre el poder oxidante y reductor es similar a la relación inversa entre la fuerza de los ácidos y las bases conjugados. (Sección 16.2 y Figura 16.3)

IMAGINE

¿Por qué es fácil reducir un agente oxidante poderoso?



► **FIGURA 20.12 Poder relativo de los agentes oxidantes y reductores.** Los potenciales estándar de reducción de la tabla 20.1 están relacionados con la capacidad de las sustancias para actuar como agentes oxidantes o reductores. Las especies al lado izquierdo de las semirreacciones pueden actuar como agentes oxidantes, y aquellas del lado derecho, como agentes reductores.

EJERCICIO RESUELTO 20.8 **Determinación del poder relativo de los agentes oxidantes**

Empleando la tabla 20.1, clasifique los siguientes iones como agentes oxidantes en orden de poder creciente: $NO_3^-(ac)$, $Ag^+(ac)$, $Cr_2O_7^{2-}(ac)$.

SOLUCIÓN

Análisis Se tienen varios iones y se pide clasificar sus capacidades para actuar como agentes oxidantes.

Estrategia Cuanto más fácil se reduce un ion (más positivo es el valor de E°_{red}), más poderoso es como agente oxidante.

Solución De la tabla 20.1 se tiene que

$$NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{red} = +0.96\text{ V}$$

$$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E^\circ_{red} = +0.80\text{ V}$$

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{red} = +1.33\text{ V}$$

Debido a que el potencial estándar de reducción de $Cr_2O_7^{2-}$ es el más positivo, el $Cr_2O_7^{2-}$ es el agente oxidante más poderoso de los tres. El orden de clasificación es $Ag^+ < NO_3^- < Cr_2O_7^{2-}$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Con la tabla 20.1, clasifique las siguientes especies en orden del agente reductor más poderoso al menos poderoso: $I^-(ac)$, $Fe(s)$, $Al(s)$.

Respuesta: $Al(s) > Fe(s) > I^-(ac)$

20.5 ENERGÍA LIBRE Y REACCIONES RÉDOX

Se ha observado que las celdas voltaicas utilizan reacciones rédox espontáneas para producir un potencial de celda positivo. Este hecho, junto con los potenciales de semicelda, ayuda a determinar si una reacción rédox dada es espontánea. Al hacerlo, es útil formular la ecuación 20.8 de manera más general, de tal manera que se pueda aplicar a reacciones rédox generales y no solo a reacciones en celdas voltaicas:

$$E^\circ = E^\circ_{red}\,(\text{proceso de reducción}) - E^\circ_{red}\,(\text{proceso de oxidación}) \qquad [20.10]$$

Al modificar la ecuación en esta forma, se elimina el subíndice "celda" para indicar que la fem calculada no necesariamente hace referencia a una celda voltaica. Además, se generalizaron los potenciales estándar de reducción mediante el uso de los términos generales *reducción* y *oxidación* en lugar de los términos específicos a celdas voltaicas, *cátodo* y *ánodo*. Ahora es posible establecer una afirmación general con respecto a la espontaneidad de una reacción y su fem asociada, E: *un valor positivo de E indica un proceso espontáneo; un valor negativo de E indica un proceso no espontáneo*. Se utilizará E para representar la fem en condiciones no estándar y E° para indicar la fem estándar.

EJERCICIO RESUELTO 20.9 **Determinación de espontaneidad**

Utilice la tabla 20.1 para determinar si las siguientes reacciones son espontáneas en condiciones estándar.

a) $Cu(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + H_2(g)$

b) $Cl_2(g) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow 2\,Cl^-(ac) + I_2(s)$

SOLUCIÓN

Análisis Se tienen dos reacciones y se debe determinar si son espontáneas.

Estrategia Para determinar si una reacción rédox es espontánea en condiciones estándar, primero es necesario escribir sus semirreacciones de reducción y oxidación. Entonces se emplean los potenciales estándar de reducción y la ecuación 20.10 para calcular la fem estándar, E°, para la reacción. Si una reacción es espontánea, su fem estándar debe ser un número positivo.

Solución

***a*)** Para la oxidación de Cu a Cu^{2+} y para la reducción de H^+ a H_2, las semirreacciones y los potenciales estándar de reducción son

Reducción: $2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) \quad E^\circ_{red} = 0\text{ V}$

Oxidación: $Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \quad E^\circ_{red} = +0.34\text{ V}$

Observe que en la oxidación se utiliza el potencial estándar de reducción de la tabla 20.1 para la reducción de Cu^{2+} a Cu. Ahora se calcula $E°$ mediante la ecuación 20.10:

$$E^\circ = E^\circ_{red}\,(\text{proceso de reducción}) - E^\circ_{red}\,(\text{proceso de oxidación})$$
$$= (0\text{ V}) - (0.34\text{ V}) = -0.34\text{ V}$$

Debido a que $E°$ es negativo, la reacción no es espontánea en la dirección en la que está escrita. El cobre metálico no reacciona con los ácidos de esta manera. Sin embargo, la reacción inversa *es* espontánea y tiene un $E°$ positivo:

$$Cu^{2+}(ac) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2\,H^+(ac) \quad E^\circ = +0.34\text{ V}$$

Así, el Cu^{2+} se puede reducir mediante el H_2.

***b*)** Se siguen los procesos análogos en *a*):

Reducción: $Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(ac) \quad E^\circ_{red} = +1.36\text{ V}$

Oxidación: $2\,I^-(ac) \longrightarrow I_2(s) + 2\,e^- \quad E^\circ_{red} = +0.54\text{ V}$

En este caso,

$$E^\circ = (1.36\text{ V}) - (0.54\text{ V}) = +0.82\text{ V}$$

Debido a que el valor de $E°$ es positivo, esta reacción es espontánea y se podría emplear para construir una celda voltaica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando los potenciales estándar de reducción del apéndice E, determine cuáles de las siguientes reacciones son espontáneas en condiciones estándar:

***a*)** $I_2(s) + 5\,Cu^{2+}(ac) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,IO_3^-(ac) + 5\,Cu(s) + 12\,H^+(ac)$

***b*)** $Hg^{2+}(ac) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow Hg(l) + I_2(s)$

***c*)** $H_2SO_3(ac) + 2\,Mn(s) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow S(s) + 2\,Mn^{2+}(ac) + 3\,H_2O(l)$

Respuesta: Las reacciones *b*) y *c*) son espontáneas.

Es posible utilizar los potenciales estándar de reducción para comprender la serie de actividad rédox de los metales. (Sección 4.4) Recuerde que cualquier metal en la serie de actividad rédox se oxida por los iones de cualquier metal debajo de él (tabla 4.5). Ahora es posible reconocer el origen de esta regla basada en los potenciales estándar de reducción. La serie de actividad está basada en las reacciones de oxidación de los metales, ordenados del agente reductor más poderoso en la parte superior hasta el agente reductor menos poderoso en la parte inferior. (Así, el orden está invertido en relación con el de la tabla 20.1). Por ejemplo, el níquel se encuentra arriba de la plata en la serie de actividad, haciendo al níquel el agente reductor más fuerte. Como un agente reductor se oxida en cualquier reacción rédox, el níquel es más fácil de oxidar que la plata. Por lo tanto, en una mezcla de níquel metálico y cationes de plata, se espera una reacción de desplazamiento en la cual los iones de níquel desplazan a los iones de plata en la disolución:

$$Ni(s) + 2\,Ag^+(ac) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

En esta reacción el Ni se oxida y el Ag^+ se reduce. Por lo tanto, la fem estándar para la reacción es

$$E^\circ = E^\circ_{red}\,(Ag^+/Ag) - E^\circ_{red}\,(Ni^{2+}/Ni)$$
$$= (+0.80\text{ V}) - (-0.28\text{ V}) = +1.08\text{ V}$$

El valor positivo de $E°$ indica que el desplazamiento de la plata por el níquel, de donde resulta la oxidación del Ni metálico y la reducción del Ag^+, es un proceso espontáneo. Recuerde que aunque se multiplica la semirreacción de la plata por 2, el potencial de reducción no se multiplica.



PIÉNSELO UN POCO

Con base en la tabla 4.5, ¿cuál es el agente reductor más poderoso, Hg(*l*) o Pb(*s*)?

Fem, energía libre y constante de equilibrio

El cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG, es una medida de la espontaneidad de un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes. (Sección 19.5) La fem, E, de una reacción rédox también indica si la reacción es espontánea. La relación entre la fem y el cambio de energía libre es

$$\Delta G = -nFE \qquad [20.11]$$

En esta ecuación, n es un número positivo sin unidades que representa el número de moles de electrones transferidos de acuerdo con la ecuación balanceada para la reacción, y F es la **constante de Faraday**, nombrada así en honor a Michael Faraday (▶ **FIGURA 20.13**):

$$F = 96{,}485 \text{ C/mol} = 96{,}485 \text{ J/V-mol}$$

La constante de Faraday es la cantidad de carga eléctrica en 1 mol de electrones.

Las unidades de ΔG calculadas con la ecuación 20.11 son J/mol. Como en la ecuación 19.19, se utiliza "por mol" para significar por mol de reacción, como se indica por los coeficientes en la ecuación balanceada. (Sección 19.7)

Tanto n como F son números positivos, un valor positivo de E en la ecuación 20.11 conduce a un valor negativo de ΔG. Recuerde: *un valor positivo de E y un valor negativo de* ΔG *indican que una reacción es espontánea*. Cuando los reactivos y los productos están todos en sus estados estándar, la ecuación 20.11 se puede modificar para relacionar $\Delta G°$ y $E°$:

$$\Delta G° = -nFE° \qquad [20.12]$$

Debido a que $\Delta G°$ está relacionado con la constante de equilibrio, K, para una reacción mediante la expresión $\Delta G° = -RT \ln K$ (ecuación 19.20), es posible relacionar $E°$ con K despejando $E°$ en la ecuación 20.12 y luego sustituyendo la ecuación 19.20 en la expresión para $\Delta G°$:

$$E° = \frac{\Delta G°}{-nF} = \frac{-RT \ln K}{-nF} = \frac{RT}{nF} \ln K \qquad [20.13]$$

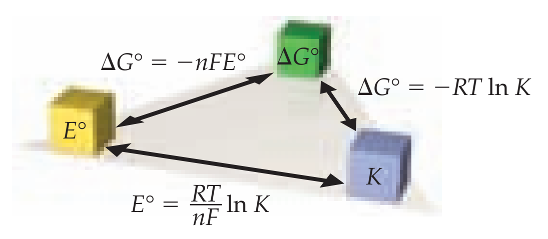
La ▼ **FIGURA 20.14** resume las relaciones entre $E°$, $\Delta G°$ y K.



▲ **FIGURA 20.13 Michael Faraday.** Faraday (1791-1867) nació en Inglaterra, hijo de una familia humilde. A la edad de 14 años fue aprendiz de un encuadernador, lo que le dio tiempo para leer y tomar lecciones. En 1812 comenzó a trabajar como asistente en el laboratorio de Humphry Davy en la Royal Institution. Fue sucesor de Davy como el científico más famoso e influyente de Inglaterra y realizó una gran cantidad de descubrimientos importantes, entre ellos el establecimiento de las relaciones cuantitativas entre la corriente eléctrica y el grado de avance de una reacción química en las celdas electroquímicas.

IMAGINE

¿Qué representa la variable *n* en las ecuaciones para $\Delta G°$ y $E°$?



▲ **FIGURA 20.14 Relaciones entre $E°$, $\Delta G°$ y K.** Cualquiera de estos importantes parámetros se puede emplear para calcular los otros dos. Los signos de $E°$ y $\Delta G°$ determinan la dirección en que procede la reacción en condiciones estándar. La magnitud de K determina las cantidades relativas de reactivos y productos en una mezcla en equilibrio.

EJERCICIO RESUELTO 20.10 **Uso los potenciales estándar de reducción para calcular $\Delta G°$ y K**

a) Utilice los potenciales estándar de reducción de la tabla 20.1 para calcular el cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$, y la constante de equilibrio, K, a 298 K para la reacción

$$4\,Ag(s) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 4\,Ag^+(ac) + 2\,H_2O(l)$$

b) Suponga que la reacción en el inciso *a*) se escribe como

$$2\,Ag(s) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Ag^+(ac) + H_2O(l)$$

¿Cuáles son los valores de $E°$, $\Delta G°$ y K cuando la reacción se escribe de esta manera?

SOLUCIÓN

Análisis Se pide determinar $\Delta G°$ y K para una reacción rédox, utilizando los potenciales estándar de reducción.

Estrategia Con los datos de la tabla 20.1 y la ecuación 20.10, se determina $E°$ para la reacción y luego se utiliza $E°$ en la ecuación 20.12 para calcular $\Delta G°$. Entonces se emplea la ecuación 19.20, $\Delta G° = -RT \ln K$ para calcular K.

O de otra forma, K se puede calcular con la ecuación 20.13, $E° = \frac{RT}{nF} \ln K$.

Solución

a) Primero se calcula $E°$ mediante la división de la ecuación en dos semirreacciones y obteniendo los valores $E°_{red}$ de la tabla 20.1 (o apéndice E):

Reducción: $O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$ $\quad E°_{red} = +1.23\ V$

Oxidación: $4\,Ag(s) \longrightarrow 4\,Ag^+(ac) + 4\,e^-$ $\quad E°_{red} = +0.80\ V$

Aun cuando la segunda semirreacción tiene 4 Ag, se emplea el valor de $E°_{red}$ directamente de la tabla 20.1 porque la fem es una propiedad intensiva.

Usando la ecuación 20.10 se obtiene

$$E° = (1.23\ V) - (0.80\ V) = 0.43\ V$$

Las semirreacciones muestran transferencia de cuatro electrones. Así, para esta reacción, $n = 4$. Ahora se utiliza la ecuación 20.12 para calcular $\Delta G°$:

$$\begin{aligned}\Delta G° &= -nFE° \\ &= -(4)(96{,}485\ J/V\text{-}mol)(+0.43\ V) \\ &= -1.7 \times 10^5\ J/mol = -170\ kJ/mol\end{aligned}$$

El valor positivo de $E°$ da un valor negativo de $\Delta G°$. La parte por mol de la unidad se relaciona con la ecuación balanceada, $4\,Ag(s) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 4\,Ag^+(ac) + 2\,H_2O(l)$. Así, -170 kJ están asociados con 4 moles de Ag, 1 mol de O_2 y 4 moles de H^+, y así sucesivamente, correspondientes a los coeficientes en la ecuación balanceada.

Ahora se necesita calcular la constante de equilibrio, K, usando $\Delta G° = -RT \ln K$. Debido a que $\Delta G°$ es un número negativo grande (lo cual significa que la reacción es muy favorable termodinámicamente), se espera que K sea muy grande.

$$\begin{aligned}\Delta G° &= -RT \ln K \\ -1.7 \times 10^5\ J/mol &= -(8.314\ J/K\ mol)\ (298\ K) \ln K \\ \ln K &= \frac{-1.7 \times 10^5\ J/mol}{-(8.314\ J/K\ mol)(298\ K)} \\ \ln K &= 69 \\ K &= 9 \times 10^{29}\end{aligned}$$

¡En realidad K es muy grande! Esto significa que se espera que el metal plata se oxide en ambientes acuosos ácidos, en aire, a Ag^+.

Observe que la fem calculada para la reacción fue $E° = 0.43$ V, que es fácil de medir. Por otro lado, sería muy difícil la medición directa de una constante de equilibrio tan grande empleando la medición de las concentraciones de los reactivos y de los productos en equilibrio.

b) La ecuación general es la misma que en el inciso *a*), multiplicada por $\frac{1}{2}$. Las semirreacciones son

Reducción: $\frac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O(l)$ $\quad E°_{red} = +1.23\ V$

Oxidación: $2\,Ag(s) \longrightarrow 2\,Ag^+(ac) + 2\,e^-$ $\quad E°_{red} = +0.80\ V$

Los valores de $E°_{red}$ son los mismos que en el inciso *a*); no cambian al multiplicar las semirreacciones por $\frac{1}{2}$. Así, $E°$ tiene el mismo valor del inciso *a*):

$$E° = +0.43\ V$$

Sin embargo, observe que el valor de n cambió a $n = 2$, lo cual es la mitad del valor en el inciso *a*). Así, $\Delta G°$ es la mitad del correspondiente al inciso *a*):

$$\Delta G° = -(2)(96{,}485\ J/V\text{-}mol)(+0.43\ V) = -83\ kJ/mol$$

El valor de $\Delta G°$ es la mitad del valor del inciso *a*) porque los coeficientes en la ecuación química son la mitad de los del inciso *a*).

Ahora es posible calcular K como antes:

$$\begin{aligned}-8.3 \times 10^4\ J/mol &= -(8.314\ J/K\ mol)(298\ K) \ln K \\ K &= 4 \times 10^{14}\end{aligned}$$

Comentario $E°$ es una cantidad *intensiva*, de manera que multiplicar una ecuación química por un cierto factor no afectará el valor de $E°$. Sin embargo, multiplicar una ecuación modificará el valor de n y, de esta manera, el valor de $\Delta G°$. El cambio en la energía libre, en unidades de J/mol de una reacción tal como está escrita, es una cantidad *extensiva*. La constante de equilibrio es también una cantidad extensiva.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para la reacción

$$3\,Ni^{2+}(ac) + 2\,Cr(OH)_3(s) + 10\,OH^-(ac) \longrightarrow 3\,Ni(s) + 2\,CrO_4^{2-}(ac) + 8\,H_2O(l)$$

a) ¿Cuál es el valor de *n*? ***b)*** Utilice los datos en el apéndice E para calcular $\Delta G°$. ***c)*** Calcule *K* a $T = 298$ K.

Respuestas: ***a)*** 6, ***b)*** +87 kJ/mol, ***c)*** $K = 6 \times 10^{-16}$

UNA MIRADA DE CERCA

TRABAJO ELÉCTRICO

Para cualquier proceso espontáneo, ΔG es una medida del máximo trabajo útil, $w_{máx}$, que puede extraerse del proceso: $\Delta G = w_{máx}$. (Sección 19.5) Como $\Delta G = -nFE$, el máximo trabajo eléctrico útil que se obtiene de una celda voltaica es

$$w_{máx} = -nFE_{celda} \quad [20.14]$$

Puesto que la fem de la celda, E_{celda}, siempre es positiva para una celda voltaica, entonces $w_{máx}$ es negativo, indicando que el trabajo es realizado *por* un sistema *sobre* su entorno, como se esperaba para una celda voltaica. (Sección 5.2)

Como muestra la ecuación 20.14, cuanto más carga mueva la celda voltaica a través de un circuito (es decir, cuanto más grande sea *nF*) y más grande sea la fem impulsando a los electrones por el circuito (es decir, cuanto más grande sea E_{celda}), entonces la celda puede lograr más trabajo. En el ejercicio resuelto 20.10 se calculó $\Delta G° = -170$ kJ/mol para la reacción $4\,Ag(s) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 4\,Ag^+(ac) + 2\,H_2O(l)$. Así, una celda voltaica que utiliza esta reacción podría efectuar un máximo de 170 kJ de trabajo al consumir 4 moles de Ag, 1 mol de O_2 y 4 moles de H^+.

Si una reacción no es espontánea, ΔG es positivo y *E* es negativa. Para forzar la ocurrencia de una reacción no espontánea en una celda electroquímica, es necesario aplicar un potencial externo, E_{ext}, que excede $|E_{celda}|$. Por ejemplo, si un proceso no espontáneo tiene $E = -0.9$ V, entonces el potencial externo E_{ext} debe ser mayor que $+0.9$ V para que el proceso ocurra. En la sección 20.9 se examinarán tales procesos no espontáneos.

El trabajo eléctrico se puede expresar en unidades de energía de watts por el tiempo. El *watt* (W) es una unidad de potencia eléctrica (es decir, rapidez con que se gasta la energía):

$$1\text{ W} = 1\text{ J/s}$$

Así, un watt-segundo es un joule. La unidad empleada por las compañías eléctricas es el kilowatt-hora (kWh), el cual es igual a 3.6×10^6 J:

$$1\text{ kWh} = (1000\text{ W})(1\text{ hr})\left(\frac{3600\text{ s}}{1\text{ hr}}\right)\left(\frac{1\text{ J/s}}{1\text{ W}}\right) = 3.6 \times 10^6\text{ J}$$

EJERCICIOS RELACIONADOS: 20.59, 20.60

20.6 POTENCIALES DE CELDA EN CONDICIONES NO ESTÁNDAR

Se ha visto cómo calcular la fem de una celda cuando los reactivos y los productos se encuentran en condiciones estándar. Sin embargo, al descargarse una celda voltaica, se consumen los reactivos de la reacción y se generan los productos, de manera que las concentraciones cambian. La fem disminuye progresivamente hasta que $E = 0$, y se dice que en ese punto la celda "muere". En esta sección estudiaremos cómo se puede calcular la fem generada en condiciones no estándar mediante una ecuación derivada primero por Walther Nernst (1864-1941), un químico alemán que estableció muchos de los fundamentos teóricos de la electroquímica.

La ecuación de Nernst

El efecto de la concentración sobre la fem de la celda se obtiene del efecto de la concentración sobre el cambio de la energía libre. (Sección 19.7) Recuerde que el cambio de energía libre de cualquier reacción química, ΔG, está relacionado con el cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \quad [20.15]$$

La cantidad *Q* es el cociente de reacción, que tiene la forma de la expresión de la constante de equilibrio, excepto que las concentraciones son aquellas que existen en la mezcla de la reacción en un momento determinado. (Sección 15.6)

Al sustituir $\Delta G = -nFE$ (ecuación 20.11) en la ecuación 20.15, resulta

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

Despejando E de esta ecuación se obtiene la **ecuación de Nernst**:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad [20.16]$$

Esta ecuación se expresa comúnmente en términos de logaritmos de base 10:

$$E = E^\circ - \frac{2.303\ RT}{nF} \log Q \qquad [20.17]$$

En $T = 298$ K, la cantidad 2.303 RT/F es igual a 0.0592, con unidades de volts, de manera que la ecuación de Nernst se simplifica a

$$E = E^\circ - \frac{0.0592\ \text{V}}{n} \log Q \qquad (T = 298\ \text{K}) \qquad [20.18]$$

Es posible utilizar esta ecuación para encontrar la fem E producida por una celda en condiciones no estándar o determinar la concentración de un reactivo o de un producto mediante la medición de E para la celda. Por ejemplo, considere la siguiente reacción:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

En este caso, $n = 2$ (se transfieren dos electrones de Zn a Cu^{2+}) y la fem estándar es +1.10 V (sección 20.4). Así, a 298 K la ecuación de Nernst da

$$E = 1.10\ \text{V} - \frac{0.0592\ \text{V}}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad [20.19]$$

Recuerde que los sólidos puros se excluyen de la expresión para Q. (Sección 15.6) De acuerdo con la ecuación 20.19, la fem aumenta mientras $[Cu^{2+}]$ se incrementa y $[Zn^{2+}]$ disminuye. Por ejemplo, cuando $[Cu^{2+}]$ es 5.0 M y $[Zn^{2+}]$ es 0.050 M, se tiene

$$E = 1.10\ \text{V} - \frac{0.0592\ \text{V}}{2} \log \left(\frac{0.050}{5.0}\right)$$

$$= 1.10\ \text{V} - \frac{0.0592\ \text{V}}{2} (-2.00) = 1.16\ \text{V}$$

Así, aumentando la concentración del reactivo Cu^{2+} y disminuyendo la concentración del producto Zn^{2+} relativa a las condiciones estándar, se incrementa la fem de la celda relativa a las condiciones estándar ($E^\circ = +1.10$ V).

La ecuación de Nernst ayuda a comprender por qué la fem de una celda voltaica cae al descargarse la celda. Al convertir los reactivos en productos, el valor de Q aumenta, de modo que el valor de E disminuye, y finalmente se obtiene $E = 0$. Debido a que $\Delta G = -nFE$ (ecuación 20.11), se deduce que $\Delta G = 0$ cuando $E = 0$. Recuerde que un sistema está en equilibrio cuando $\Delta G = 0$. (Sección 19.7) Así, cuando $E = 0$, la reacción de la celda alcanza el equilibrio y no ocurre reacción neta alguna.

Por lo general, aumentar la concentración de los reactivos o disminuir la concentración de los productos incrementa la fuerza impulsora de la reacción, lo que da por resultado una fem mayor. Por el contrario, disminuir la concentración de los reactivos o aumentar la concentración de los productos ocasiona la disminución de la fem de su valor en condiciones estándar.

EJERCICIO RESUELTO 20.11 **Potencial de celda en condiciones no estándar**

Calcule la fem a 298 K generada por una celda voltaica en la cual la reacción es

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H^+(ac) + 6\ I^-(ac) \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 3\ I_2(s) + 7\ H_2O(l)$$

cuando $[Cr_2O_7^{2-}] = 2.0\ M$, $[H^+] = 1.0\ M$, $[I^-] = 1.0\ M$ y $[Cr^{3+}] = 1.0 \times 10^{-5}\ M$.

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene una ecuación química para una celda voltaica y las concentraciones de los reactivos y los productos en las cuales funciona. Se pide calcular la fem de la celda en estas condiciones no estándar.

Estrategia Para calcular la fem de una celda en condiciones no estándar, se utiliza la ecuación de Nernst en la forma de la ecuación 20.18.

Solución Se calcula $E°$ para la celda a partir de los potenciales estándar de reducción (tabla 20.1 o apéndice E). La fem estándar para esta reacción se calculó en el ejercicio resuelto 20.6: $E° = 0.79$ V. Como muestra ese ejercicio, seis electrones se transfieren a partir del agente reductor hacia el agente oxidante, de modo que $n = 6$. El cociente de la reacción, Q, es

$$Q = \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}[I^-]^6} = \frac{(1.0 \times 10^{-5})^2}{(2.0)(1.0)^{14}(1.0)^6} = 5.0 \times 10^{-11}$$

Empleando la ecuación 20.18 se tiene

$$E = 0.79\text{ V} - \left(\frac{0.0592\text{ V}}{6}\right)\log(5.0 \times 10^{-11})$$
$$= 0.79\text{ V} - \left(\frac{0.0592\text{ V}}{6}\right)(-10.30)$$
$$= 0.79\text{ V} + 0.10\text{ V} = 0.89\text{ V}$$

Comprobación Este resultado es cualitativamente lo que se espera: debido a que la concentración de $Cr_2O_7^{2-}$ (un reactivo) es mayor que 1 M y la concentración de Cr^{3+} (un producto) es menor que 1 M, la fem es mayor que $E°$. Q es aproximadamente 10^{-10}, de manera que log Q es más o menos -10. Así, la corrección a $E°$ es cerca de $0.06 \times (10)/6$, la cual es 0.1, de acuerdo con el cálculo más detallado.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la fem generada por la celda descrita en el ejercicio de práctica que acompaña al ejercicio resuelto 20.6 cuando $[Al^{3+}] = 4.0 \times 10^{-3}$ M y $[I^-] = 0.010$ M.

Respuesta: $E = +2.36$ V

EJERCICIO RESUELTO 20.12 Cálculo de concentraciones en una celda voltaica

Si el potencial de una celda Zn-H^+ (como en la figura 20.9) es 0.45 V a 25 °C cuando $[Zn^{2+}] = 1.0$ M y $P_{H_2} = 1.0$ atm ¿cuál es la concentración de H^+?

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene la descripción de una celda voltaica, su fem, la concentración de Zn^{2+} y la presión parcial de H_2 (ambos productos en la reacción de celda). Se pide calcular la concentración de H^+, un reactivo.

Estrategia Se escribe la ecuación para la reacción de celda y se utilizan los potenciales estándar de reducción para calcular $E°$ de la reacción. Después de determinar el valor de n de la ecuación de la reacción, se despeja Q en la ecuación de Nernst, ecuación 20.18. Finalmente, se utiliza la ecuación para la reacción de celda con la finalidad de escribir una expresión para Q que contenga $[H^+]$ para determinar $[H^+]$.

Solución La reacción de celda es

$$Zn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

La fem estándar es

$$E° = E°_{red}\,(\text{reducción}) - E°_{red}\,(\text{oxidación})$$
$$= 0\text{ V} - (-0.76\text{ V}) = +0.76\text{ V}$$

Debido a que cada átomo de Zn pierde dos electrones, $n = 2$

Mediante la ecuación 20.18, es posible despejar Q:

$$0.45\text{ V} = 0.76\text{ V} - \frac{0.0592\text{ V}}{2}\log Q$$
$$Q = 10^{10.5} = 3 \times 10^{10}$$

Q tiene la forma de la constante de equilibrio para la reacción:

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2} = \frac{(1.0)(1.0)}{[H^+]^2} = 3 \times 10^{10}$$

Al despejar para $[H^+]$ se tiene

$$[H^+]^2 = \frac{1.0}{3 \times 10^{10}} = 3 \times 10^{-11}$$
$$[H^+] = \sqrt{3 \times 10^{-11}} = 6 \times 10^{-6}\,M$$

Comentario Es posible utilizar una celda voltaica cuya reacción de celda implique H^+ para medir $[H^+]$ o pH. Un medidor de pH es una celda electroquímica especialmente diseñada con un potenciómetro calibrado para leer de forma directa el pH. (Sección 16.4)

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es el pH de la disolución en la semicelda del cátodo en la figura 20.9 cuando $P_{H_2} = 1.0$ atm, $[Zn^{2+}]$ en la semicelda del ánodo es 0.10 M y la fem de la celda es 0.542 V?

Respuesta: pH = 4.23 (con los datos del apéndice E para obtener $E°$ con tres cifras significativas)

Celdas de concentración

En cada una de las celdas voltaicas que hemos estudiado, la especie reactiva en el ánodo ha sido diferente a la del cátodo. Sin embargo, la fem de la celda depende de la concentración, de manera que se puede construir una celda voltaica teniendo la *misma* especie en ambas semiceldas siempre y cuando las concentraciones sean diferentes. Una celda basada solo en la fem generada debido a la diferencia en la concentración se llama **celda de concentración**.

Como ejemplo, en la ▼ **FIGURA 20.15***a*) aparece un diagrama de una celda de concentración. Un compartimento consiste en una tira de níquel metálico inmersa en una disolución de $Ni^{2+}(ac)$ $1.00 \times 10^{-3}\ M$. La otra semicelda contiene también un electrodo de $Ni(s)$, pero está sumergido en una disolución de $Ni^{2+}(ac)$ 1.00 *M*. Las dos semiceldas están conectadas por un puente salino y mediante un alambre externo que pasa por un voltímetro. Las reacciones de semicelda son inversas entre sí:

$$\textit{Ánodo:}\quad Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad E^\circ_{red} = -0.28\ V$$

$$\textit{Cátodo:}\quad Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s) \qquad E^\circ_{red} = -0.28\ V$$

Aunque la fem *estándar* para esta celda es igual a cero,

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{red}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{red}\,(\text{ánodo}) = (-0.28\ V) - (-0.28\ V) = 0\ V$$

la celda funciona en condiciones *no estándar* porque la concentración de $Ni^{2+}(ac)$ no es 1 *M* en ambas semiceldas. En efecto, si se dejara pasar corriente entre las tiras de níquel, la celda operaría hasta que $[Ni^{2+}]_{ánodo} = [Ni^{2+}]_{cátodo}$. La oxidación de $Ni(s)$ ocurriría en la semicelda que contiene la disolución más diluida, lo cual significa que es el ánodo de la celda. La reducción de $Ni^{2+}(ac)$ ocurriría en la semicelda que contiene la disolución más concentrada, haciéndola el cátodo. La reacción de celda *general* en este caso sería, más bien, un proceso difusional del $Ni^{2+}(ac)$ de la disolución concentrada a la diluida; por lo tanto,

$$\textit{Ánodo:}\quad Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(ac,\ \text{diluida}) + 2\,e^-$$

$$\textit{Cátodo:}\quad Ni^{2+}(ac,\ \text{concentrada}) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$$

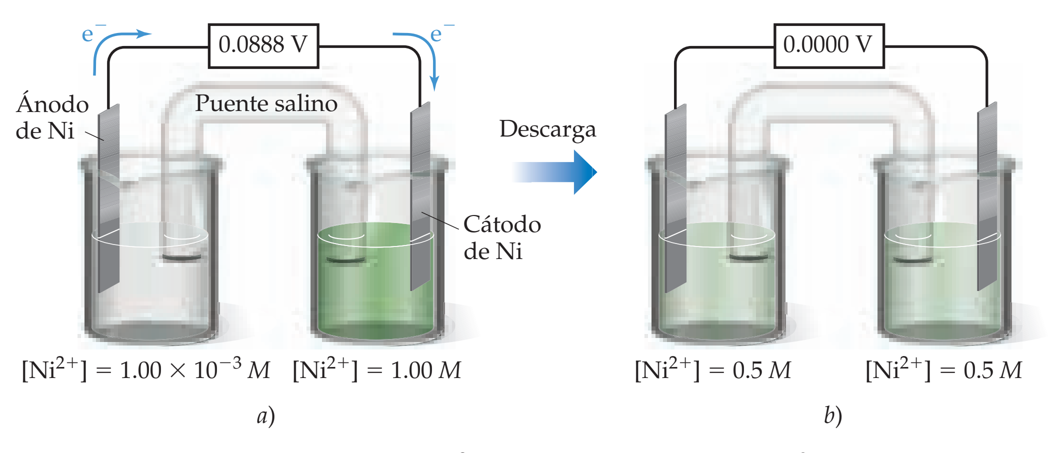
$$\textit{General:}\quad Ni^{2+}(ac,\ \text{concentrada}) \longrightarrow Ni^{2+}(ac,\ \text{diluida})$$

Es posible calcular la fem de una celda de concentración mediante la ecuación de Nernst. Para esta celda en particular puede verse que $n = 2$. La expresión para el cociente de reacción en el caso de la reacción general es $Q = [Ni^{2+}]_{diluido}/[Ni^{2+}]_{concentrado}$. Así, la fem a 298 K es

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.0592\ V}{n}\log Q \\ &= 0 - \frac{0.0592\ V}{2}\log\frac{[Ni^{2+}]_{diluido}}{[Ni^{2+}]_{concentrado}} = -\frac{0.0592\ V}{2}\log\frac{1.00\times10^{-3}\ M}{1.00\ M} \\ &= +0.0888\ V \end{aligned}$$

IMAGINE

Suponiendo que las disoluciones están formadas con $Ni(NO_3)_2$, ¿cómo migran los iones conforme la celda funciona?



▲ **FIGURA 20.15 Celda de concentración basada en las semirreacciones Ni^{2+}–Ni.** *a*) Las concentraciones de $Ni^{2+}(ac)$ en las dos semiceldas son diferentes al inicio. La celda generaría una corriente eléctrica si los electrodos se conectaran en forma directa. *b*) La celda produciría corriente eléctrica hasta que $[Ni^{2+}(ac)]$ se igualara en las dos semiceldas, en cuyo punto la celda alcanzaría el equilibrio y "moriría".

Esta celda de concentración genera una fem cercana a 0.09 V, fuera de las condiciones estándar, aun cuando $E° = 0$. La diferencia en las concentraciones de $Ni^{2+}(ac)$ suministra la fuerza impulsora para la celda. Cuando las concentraciones en las dos semiceldas se hacen iguales, $Q = 1$ y $E = 0$.

La idea de generar un potencial mediante una diferencia en la concentración es la base del funcionamiento de los medidores de pH. En biología es un aspecto crítico también. Por ejemplo, las células nerviosas en el cerebro generan un potencial a lo largo de la membrana celular, al tener diferentes concentraciones de iones en ambos lados de la membrana. La regulación de los latidos cardiacos de los mamíferos, como se analiza en el recuadro "La química y la vida", es otro ejemplo de la importancia de la electroquímica para los organismos vivos.

LA QUÍMICA Y LA VIDA

LATIDOS CARDIACOS Y ELECTROCARDIOGRAFÍA

El corazón humano es una maravilla de eficiencia y confiabilidad. En un día normal, un corazón humano adulto bombea más de 7000 L de sangre a través del sistema circulatorio; para lograrlo, no requiere más que una dieta y estilo de vida saludables. En general, se piensa en el corazón como un dispositivo mecánico, un músculo donde circula la sangre mediante contracciones musculares a intervalos regulares. Sin embargo, hace más de dos siglos, dos pioneros en electricidad, Luigi Galvani (1729-1787) y Alessandro Volta (1745-1827), descubrieron que las contracciones del corazón son controladas por fenómenos eléctricos, como los impulsos nerviosos de todo el cuerpo. Los pulsos de electricidad que hacen latir el corazón son el resultado de una notable combinación de la electroquímica y las propiedades de las membranas semipermeables. (Sección 13.5)

Las paredes celulares son membranas con permeabilidad variable con respecto a un número de iones fisiológicamente importantes (en especial Na^+, K^+ y Ca^{2+}). Las concentraciones de estos iones son diferentes para los fluidos dentro de las células (el *fluido intracelular* o FIC) y fuera de las células (el *fluido extracelular* o FEC). Por ejemplo, en las células musculares cardiacas, las concentraciones de K^+ en el FIC y en el FEC son por lo general de alrededor de 135 milimolar (m*M*) y 4 m*M*, respectivamente. Sin embargo, para el Na^+, la diferencia de concentración entre el FIC y el FEC es opuesta a la de K^+; por lo regular, $[Na^+]_{FIC} = 10\ mM$ y $[Na^+]_{FEC} = 145\ mM$.

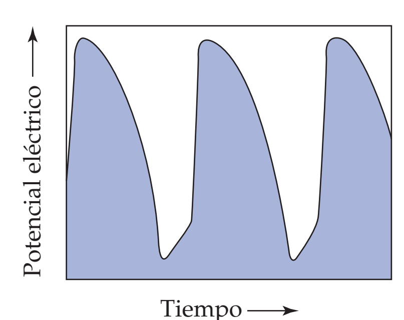
La membrana celular es permeable inicialmente a los iones K^+, pero es mucho menor que Na^+ y Ca^{2+}. La diferencia en la concentración de iones K^+ entre el FIC y FEC genera una celda de concentración: aun cuando los mismos iones están presentes en ambos lados de la membrana, existe una diferencia de potencial entre los dos fluidos, que se calcula mediante la ecuación de Nernst con $E° = 0$. A temperatura fisiológica (37 °C), el potencial en milivolts para el movimiento de K^+ desde FEC al FIC es

$$E = E° - \frac{2.30\ RT}{nF} \log \frac{[K^+]_{ICF}}{[K^+]_{ECF}}$$

$$= 0 - (61.5\ mV) \log\left(\frac{135\ mM}{4\ mM}\right) = -94\ mV$$

En esencia, el interior de la célula y el FEC funcionan juntos como una celda electroquímica. El signo negativo para el potencial indica que se requiere trabajo para mover K^+ hacia el fluido intracelular.

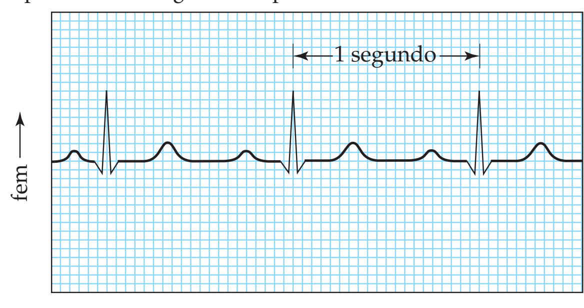
Los cambios en las concentraciones relativas de los iones en el FEC y el FIC originan cambios en la fem de la celda. Las células del corazón que rigen la rapidez de contracción del corazón se llaman *células marcapaso*. Las membranas de las células regulan las concentraciones de los iones en el FIC, lo que les permite modificarlas de manera sistemática.



▲ **FIGURA 20.16 Concentración de los iones y fem del corazón humano.** Variación del potencial eléctrico debido a cambios en las concentraciones de los iones en las células marcapaso del corazón.

Los cambios de concentración ocasionan que la fem cambie de manera cíclica, como se muestra en la ▲ **FIGURA 20.16**. El ciclo de la fem determina el ritmo al cual late el corazón. Si las células marcapaso funcionan incorrectamente debido a enfermedades o lesiones, es posible implantar quirúrgicamente un marcapasos artificial, que consiste en una batería pequeña que genera las pulsaciones eléctricas necesarias para inducir las contracciones del corazón.

A finales del siglo XIX, los científicos descubrieron que los impulsos eléctricos que provocan las contracciones del músculo cardiaco son lo suficientemente fuertes como para poderlos detectar en la superficie del cuerpo. Esta observación formó la base de la *electrocardiografía*, que es la vigilancia no invasiva del corazón mediante un complejo arreglo de electrodos en la piel para medir los cambios de voltaje durante los latidos. En la ▼ **FIGURA 20.17** se presenta un electrocardiograma común. Es bastante impresionante que, aunque la función más importante del corazón es el bombeo *mecánico* de la sangre, es más fácil registrarlo con los impulsos *eléctricos* generados por diminutas celdas voltaicas.



▲ **FIGURA 20.17 Un electrocardiograma típico.** El impreso registra los eventos eléctricos detectados por los electrodos adheridos a la superficie del cuerpo.

EJERCICIO RESUELTO 20.13 **Determinación del pH utilizando una celda de concentración**

Una celda electroquímica está construida con dos electrodos de hidrógeno. El electrodo 1 tiene $P_{H_2} = 1.00$ atm y una concentración desconocida de $H^+(ac)$. El electrodo 2 es un electrodo estándar de hidrógeno ($[H^+] = 1.00\ M$, $P_{H_2} = 1.00$ atm). A 298 K, el potencial de celda medido es 0.211 V y se observa que los electrones pueden fluir del electrodo 1 a través del circuito externo hacia el electrodo 2. Calcule $[H^+]$ para la disolución en el electrodo 1. ¿Cuál es el pH de la disolución?

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene el potencial de una celda de concentración y la dirección en la cual pueden fluir los electrones. Se tienen también las concentraciones o presiones parciales de todos los reactivos y de los productos, excepto para $[H^+]$ en la semicelda 1, la cual es nuestra incógnita.

Estrategia Se utilizará la ecuación de Nernst para determinar Q y luego se empleará Q para calcular la concentración desconocida. Debido a que esta es una celda de concentración, $E^\circ_{celda} = 0$ V.

Solución Mediante la ecuación de Nernst se tiene

$$0.211\ \text{V} = 0 - \frac{0.0592\ \text{V}}{2}\log Q$$

$$\log Q = -(0.211\ \text{V})\left(\frac{2}{0.0592\ \text{V}}\right) = -7.13$$

$$Q = 10^{-7.13} = 7.4 \times 10^{-8}$$

Debido a que los electrones fluyen del electrodo 1 al 2, el electrodo 1 es el ánodo de la celda y el 2 es el cátodo. Por lo tanto, las reacciones de los electrodos son como sigue, donde la concentración de $H^+(ac)$ en el electrodo 1 está representado por la incógnita x:

Electrodo: 1	$H_2(g, 1.00\ \text{atm}) \longrightarrow 2\,H^+(ac, x\ M) + 2\,e^-$	$E^\circ_{red} = 0$ V
Electrodo: 2	$2\,H^+(ac; 1.00\ M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1.00\ \text{atm})$	$E^\circ_{red} = 0$ V
General:	$2\,H^+(ac; 1.00\ M) \longrightarrow 2\,H^+(ac, x\ M)$	

Así,

$$Q = \frac{[H^+\ (ac, x\ M)]^2}{[H^+\ (ac, 1.00 M)]^2}$$

$$= \frac{x^2}{(1.00)^2} = x^2 = 7.4 \times 10^{-8}$$

$$x = [H^+] = \sqrt{7.4 \times 10^{-8}} = 2.7 \times 10^{-4}$$

Entonces, en el electrodo 1, el pH de la disolución es

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log(2.7 \times 10^{-4}) = 3.57$$

Comentario La concentración de H^+ en el electrodo 1 es menor que en el electrodo 2, por lo que el electrodo 1 es el ánodo de la celda: la oxidación de H_2 a $H^+(ac)$ aumenta la $[H^+]$ en el electrodo 1.

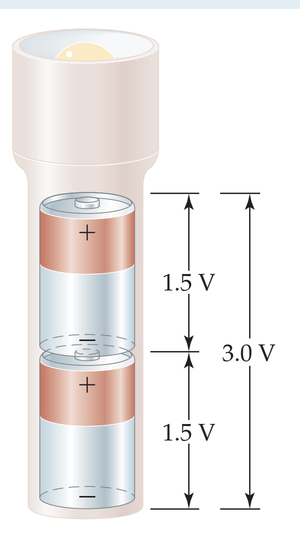
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una celda de concentración se construye con dos semiceldas $Zn(s)-Zn^{2+}(ac)$. En una semicelda $[Zn^{2+}] = 1.35$ M, y en la otra $[Zn^{2+}] = 3.75 \times 10^{-4}\ M$. ***a***) ¿Cuál semicelda es el ánodo? ***b***) ¿Cuál es la fem de la celda?

Respuestas: ***a***) la semicelda en la cual $[Zn^{2+}] = 3.75 \times 10^{-4}\ M$, ***b***) 0.105 V

20.7 BATERÍAS Y CELDAS DE COMBUSTIBLE

Una **batería** es una fuente de energía electroquímica portátil y autosuficiente que consta de una o más celdas voltaicas. Por ejemplo, las baterías comunes de 1.5 V, utilizadas para suministrar energía a las linternas de mano y muchos dispositivos electrónicos comerciales, emplean una sola celda voltaica. Se pueden lograr mayores voltajes mediante múltiples celdas, como en las baterías automotrices de 12 V. Cuando las celdas se conectan en serie (con el cátodo de una unido al ánodo de la otra), la batería produce un voltaje que es la suma de los voltajes de las celdas individuales. También es posible lograr mayores voltajes con el uso de múltiples baterías en serie (◀ **FIGURA 20.18**). Los electrodos de las baterías se marcan siguiendo la convención de la figura 20.6, el signo más para el cátodo y el signo menos para el ánodo.



◀ **FIGURA 20.18** **Combinación de baterías.** Cuando las baterías se conectan en serie, como en la mayoría de las linternas de mano, el voltaje total es la suma de los voltajes individuales.

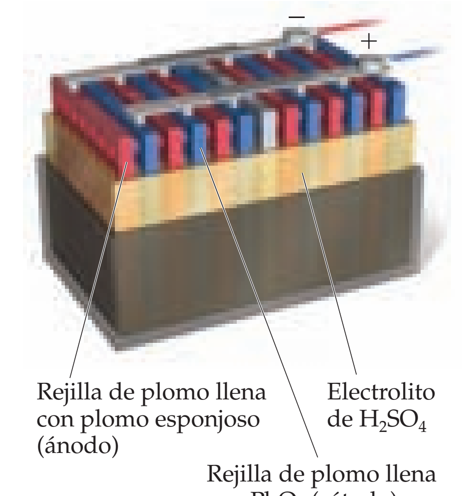
Aunque cualquier reacción rédox espontánea puede funcionar como base para una celda voltaica, fabricar una batería comercial que tenga características específicas de rendimiento requiere de bastante ingenio. Las sustancias que se oxidan en el ánodo y que se reducen en el cátodo determinan el voltaje, y la vida útil de la batería depende de las cantidades de estas sustancias presentes en la batería. Usualmente una barrera análoga a la barrera porosa de la figura 20.6 separa la semicelda del ánodo de la del cátodo.

Diversas aplicaciones requieren baterías con diferentes propiedades. Por ejemplo, la batería necesaria para poner en marcha un automóvil debe ser capaz de suministrar una gran corriente eléctrica durante un tiempo corto, mientras que la batería que da energía a un marcapasos cardiaco debe ser muy pequeña y capaz de suministrar una corriente mínima, pero estable, durante un largo periodo. Algunas baterías son celdas *primarias*, lo que significa que no se pueden recargar y deben desecharse o reciclarse después de que el voltaje llega a cero. Es posible recargar una celda *secundaria* desde una fuente de energía externa una vez agotado el voltaje.

Conforme se consideran algunas baterías comunes, observe cómo los principios explicados ayudan a comprender estas importantes fuentes de energía eléctrica portátil.

IMAGINE

¿Cuál es el estado de oxidación del plomo en el cátodo de esta batería?



▲ **FIGURA 20.19 Batería automotriz de plomo y ácido de 12 V.** Cada par ánodo/cátodo en este corte esquemático produce un voltaje de alrededor de 2 V. Se conectan en serie seis pares de electrodos, produciendo 12 V.

Batería de plomo y ácido

Una batería de automóvil de plomo y ácido de 12 V consta de seis celdas voltaicas en serie, cada una produce 2 V. El cátodo de cada celda es dióxido de plomo (PbO_2) empacado en una rejilla metálica (▶ **FIGURA 20.19**). El ánodo de cada celda es de plomo. Ambos electrodos están sumergidos en ácido sulfúrico.

Las reacciones de electrodo que ocurren durante la descarga son

$$\textit{Cátodo:}\quad PbO_2(s) + HSO_4^-(ac) + 3\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$$

$$\textit{Ánodo:}\quad Pb(s) + HSO_4^-(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(ac) + 2\,e^-$$

$$PbO_2(s) + Pb(s) + 2\,HSO_4^-(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \quad [20.20]$$

El potencial estándar de celda se obtiene a partir del potencial estándar de reducción en el apéndice E:

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{red}}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{\text{red}}\,(\text{ánodo}) = (+1.685\text{ V}) - (-0.356\text{ V}) = +2.041\text{V}$$

Los reactivos Pb y PbO_2 funcionan como electrodos. Debido a que los reactivos son sólidos, no hay necesidad de separar la celda en semiceldas; el Pb y PbO_2 no pueden entrar en contacto físico directo entre sí, a menos que una placa de electrodos toque al otro. Para mantener los electrodos sin tocarse, se colocan separadores de madera o fibra de vidrio entre ellos (figura 20.19). Usar una reacción cuyos reactivos y productos sean sólidos tiene otro beneficio. Debido a que los sólidos se excluyen del cociente de reacción *Q*, las cantidades relativas de Pb(*s*), $PbO_2(s)$ y $PbSO_4(s)$ no tienen efecto sobre el voltaje de la batería de plomo de almacenamiento, lo que ayuda a la batería a mantener un voltaje relativamente constante durante la descarga. El voltaje varía de alguna manera porque la concentración de H_2SO_4 varía con la cantidad de descarga. Como indica la ecuación 20.20, el H_2SO_4 se consume durante la descarga.

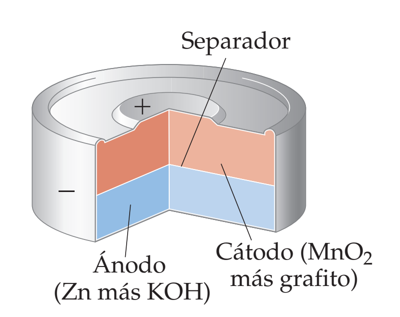
Una ventaja de la batería de plomo y ácido es que es recargable. Durante la recarga, se utiliza una fuente externa de energía para invertir el sentido de la reacción de celda, lo que regenera Pb(*s*) y $PbO_2(s)$.

$$2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow PbO_2(s) + Pb(s) + 2\,HSO_4^-(ac) + 2\,H^+(ac)$$

En un automóvil el alternador suministra la energía necesaria para recargar la batería. La recarga es posible porque el $PbSO_4$, formado durante la descarga, se adhiere a los electrodos. Mientras la fuente externa mueve a los electrones de un electrodo al otro, el $PbSO_4$ se convierte en Pb en un electrodo y en PbO_2 en el otro.

Batería alcalina

La batería primaria (no recargable) más común es la batería alcalina (▶ **FIGURA 20.20**). Su ánodo consta de zinc metálico en polvo, inmovilizado en un gel en contacto con una disolución concentrada de KOH (de ahí el nombre de batería *alcalina*). El cátodo es una mezcla de $MnO_2(s)$ y grafito, separado del ánodo mediante una tela porosa. La batería está encerrada en una lata de acero para reducir el riesgo de fuga del KOH concentrado.



▲ **FIGURA 20.20 Vista de corte de una batería alcalina en miniatura.**

Las reacciones de celda son complejas, pero se pueden representar de manera aproximada como sigue:

Cátodo: $2\,MnO_2(s) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,MnO(OH)(s) + 2\,OH^-(ac)$

Ánodo: $Zn(s) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow Zn(OH)_2(s) + 2\,e^-$

Baterías de níquel-cadmio, níquel-hidruro metálico y ion litio

El impresionante crecimiento en la última década de dispositivos electrónicos portátiles de gran demanda de energía ha incrementado la necesidad de baterías ligeras fáciles de recargar. Una de las baterías recargables más comunes es la de níquel-cadmio (nicad). Durante la descarga, el metal cadmio se oxida en el ánodo, mientras el oxihidróxido de níquel [$NiO(OH)(s)$] se reduce en el cátodo:

Cátodo: $2\,NiO(OH)(s) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + 2\,OH^-(ac)$

Ánodo: $Cd(s) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,e^-$

Como en la batería de plomo y ácido, los productos de reacción sólidos se adhieren a los electrodos, lo cual permite que las reacciones en los electrodos se inviertan durante la carga. Una sola celda voltaica de nicad tiene un voltaje de 1.30 V. Los paquetes de baterías de nicad contienen tres o más celdas en serie para producir los voltajes más altos necesarios en la mayoría de los dispositivos electrónicos.

Las baterías de níquel-cadmio tienen dos inconvenientes: el cadmio es tóxico y denso. Su uso incrementa el peso de las baterías y representa un riesgo para el ambiente; se producen casi 1.5 mil millones de baterías al año, y estas se deben reciclar a la larga cuando pierdan su capacidad de recarga. Algunos de estos problemas se han resuelto mediante el desarrollo de baterías de níquel e hidruro metálico (NiMH). La reacción en el cátodo es la misma que en las baterías de níquel-cadmio, pero la reacción en el ánodo es muy diferente. El ánodo consta de una *aleación* metálica, como el $ZrNi_2$, que tiene la capacidad de absorber los átomos de hidrógeno. Durante la oxidación en el ánodo, los átomos de hidrógeno pierden electrones y los iones H^+ resultantes reaccionan con iones OH^- para formar H_2O, un proceso que se invierte durante la carga.

La generación actual de automóviles híbridos de gasolina-electricidad utiliza baterías de NiMH, las cuales se recargan mediante un motor eléctrico durante el frenado. Estas baterías pueden durar hasta ocho años.

La batería recargable más reciente que tiene un gran uso en los dispositivos electrónicos domésticos es la de ion litio (ion Li). Estas baterías se encuentran en los teléfonos celulares y las computadoras portátiles. Debido a que el litio es un elemento muy ligero, las baterías de ion litio alcanzan una mayor *densidad de energía* (la cantidad de energía almacenada por unidad de masa) en comparación con las baterías de níquel. La tecnología de las baterías de ion litio se basa en la capacidad de los iones Li^+ para insertarse en ciertos sólidos estratificados y poderse extraer de ellos. Por ejemplo, los iones Li^+ se pueden insertar de manera reversible en las capas de grafito (figura 12.30). En la mayoría de las celdas comerciales, un electrodo es de grafito o de otro material basado en carbono, y el otro, por lo general, está hecho de óxido de litio y cobalto ($LiCoO_2$). Cuando la celda se carga, los iones cobalto se oxidan y los iones Li^+ migran hacia el grafito. Durante la descarga, cuando la batería produce electricidad para su uso, los iones Li^+ migran espontáneamente desde el ánodo de grafito hacia el cátodo, permitiendo a los electrones fluir a través del circuito externo. Una batería de ion Li produce un voltaje máximo de 3.7 V, considerablemente mayor que una típica batería alcalina de 1.5 V.

Celdas de combustible de hidrógeno

La energía térmica liberada por la quema de los combustibles se puede convertir en energía eléctrica. El calor permite convertir agua en vapor, por ejemplo, el cual impulsa una turbina que, a la vez, hace funcionar un generador eléctrico. Por lo general, un máximo de solo 40% de la energía de la combustión se convierte en electricidad de esta manera; el resto se pierde como calor. La producción directa de electricidad a partir de los combustibles mediante una celda voltaica podría, en principio, lograr una mayor conversión de energía química a energía eléctrica. Las celdas voltaicas que realizan esta conversión empleando combustibles convencionales, como el H_2 y el CH_4, se llaman **celdas de combustible**. En sentido estricto, las celdas de combustible *no* son baterías porque no son sistemas autosuficientes; el combustible debe suministrarse de manera continua para generar electricidad.

El sistema de celda de combustible más común implica la reacción de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ para formar $H_2O(l)$. Estas celdas son capaces de generar electricidad con el doble de eficiencia que el mejor motor de combustión interna. En condiciones ácidas, las reacciones son

$$\begin{aligned} &\textit{Cátodo:} && O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \\ &\textit{Ánodo:} && 2\,H_2(g) \longrightarrow 4\,H^+ + 4\,e^- \\ &\textit{General:} && 2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \end{aligned}$$

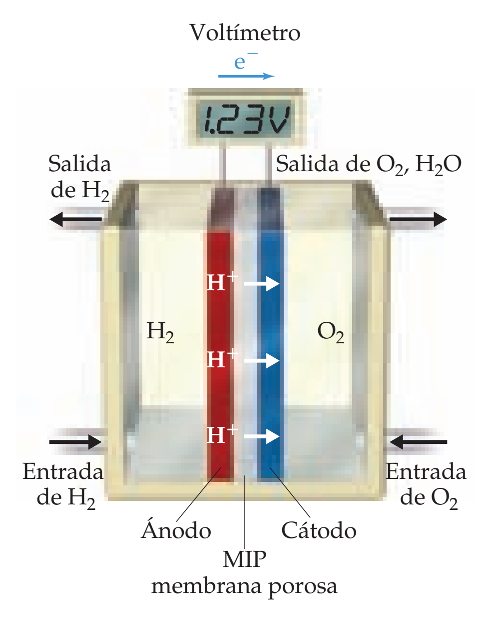
Estas celdas emplean hidrógeno gaseoso como combustible y oxígeno gaseoso del aire como el oxidante; generan alrededor de 1 V.

Es frecuente que las celdas de combustible se designen por el combustible o el electrolito empleado. En la celda de combustible hidrógeno-MIP (el acrónimo MIP se refiere a "membrana de intercambio de protones"), el ánodo y el cátodo se separan mediante una membrana, la cual es permeable a los protones, pero no a los electrones (▶ **FIGURA 20.21**). Por lo tanto, la membrana actúa como un puente salino. Usualmente, los electrodos están hechos de grafito.

Una celda de hidrógeno-MIP funciona a una temperatura de alrededor de 80 °C. Por lo general, a esta temperatura las reacciones electroquímicas ocurrirían muy lentamente, así que una capa delgada de platino en cada electrodo cataliza las reacciones. Muchas celdas de combustible requieren altas temperaturas para operar.

Para impulsar un vehículo, deben ensamblarse múltiples celdas en una *pila* de celdas de combustible. La cantidad de potencia generada por una pila depende del número y del tamaño de las celdas de combustible en la pila y también del área superficial de la MIP.

En la actualidad, una gran cantidad de investigación sobre celdas de combustible está dirigida a la mejora de electrolitos y catalizadores y hacia el desarrollo de celdas que utilicen combustibles como los hidrocarburos y alcoholes, los cuales no son tan difíciles de manejar y distribuir como el hidrógeno gaseoso.



▲ **FIGURA 20.21 Celda de combustible hidrógeno-MIP.** La membrana de intercambio de protones (MIP) permite que los iones de H^+ generados por la oxidación de H_2 en el ánodo migren al cátodo, donde se forma H_2O.

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO

No obstante que la celda de combustible de hidrógeno está altamente desarrollada, el metanol líquido, CH_3OH, es un combustible mucho más conveniente para almacenar y transportar que el hidrógeno gaseoso. Más aún, el metanol es un líquido de combustión limpia, y su empleo solo requeriría menores modificaciones a los motores existentes y a la infraestructura para su distribución.

Uno de los interesantes aspectos de usar el metanol como combustible es que para su fabricación se podría consumir dióxido de carbono, una fuente del calentamiento global. (Sección 18.2) El metanol se fabrica combinando CO_2 y H_2, aunque en la actualidad el proceso es costoso. Sin embargo, imagine que la síntesis podría mejorar y que el CO_2 utilizado en la síntesis se captura de los gases de escape de las plantas de energía o incluso directamente de la atmósfera. En tales casos, el CO_2 liberado al quemar el metanol sería cancelado por el dióxido de carbono capturado para fabricarlo. Así, el proceso no aumentaría la concentración de CO_2 en la atmósfera. El prospecto de un combustible líquido que podría reemplazar a los combustibles convencionales sin contribuir al efecto de invernadero ha acelerado las investigaciones para reducir el costo de la síntesis del metanol y desarrollar y mejorar la tecnología de las celdas de combustible.

Se desarrolló una celda de combustible de metanol directo similar a la celda de combustible de hidrógeno-MIP. Las reacciones en la celda son

$$\begin{aligned} &\textit{Cátodo:} && \tfrac{3}{2}\,O_2(g) + 6\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow 3\,H_2O(g) \\ &\textit{Ánodo:} && CH_3OH(l) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 6\,H^+ + 6\,e^- \\ &\textit{General:} && CH_3OH(g) + \tfrac{3}{2}\,O_2\,(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \end{aligned}$$

La celda de combustible de metanol directo actual es muy costosa e ineficiente para utilizarse en los automóviles de pasajeros. Sin embargo, pequeñas celdas de combustible de metanol podrían usarse en los dispositivos móviles como computadoras o teléfonos celulares en un futuro cercano.

20.8 | CORROSIÓN

En esta sección se examinarán las indeseables reacciones rédox que originan la **corrosión** de los metales. Las reacciones de corrosión son reacciones rédox espontáneas, en las cuales un metal es atacado por alguna sustancia en su ambiente y se convierte en un compuesto no deseado.

Para casi todos los metales, la oxidación es un proceso termodinámicamente favorable en aire a temperatura ambiente. Cuando la oxidación de un objeto metálico no se inhibe, puede destruir al objeto. Sin embargo, la oxidación forma una capa protectora aislante de óxido que impide al metal subyacente que siga reaccionando. Por ejemplo, de acuerdo con el potencial estándar de reducción para el Al^{3+}, sería de esperar que el aluminio metálico se oxide fácilmente. Sin embargo, las innumerables latas de aluminio para bebidas gaseosas y cerveza que hay en el ambiente son una clara evidencia de que el aluminio experimenta una

corrosión química muy lenta. La estabilidad excepcional de este metal activo en el aire se debe a la formación de una delgada capa protectora de óxido, una forma hidratada de Al_2O_3, en la superficie metálica. La capa de óxido es impermeable al O_2 o al H_2O y, por lo tanto, protege al metal subyacente de corrosión adicional.

El metal magnesio se protege de manera similar, y algunas aleaciones metálicas, como el acero inoxidable, también forman capas protectoras de óxido impermeable.

Corrosión del hierro (orín, herrumbre)

La oxidación del hierro es un conocido proceso de corrosión que origina un significativo impacto económico. Hasta 20% del hierro que se produce en Estados Unidos al año se utiliza para reemplazar objetos de hierro que se desechan debido al daño que les ha causado la corrosión.

La corrosión del hierro requiere del oxígeno y del agua, y el proceso se acelera en función de otros factores como el pH, la presencia de sales, el contacto con metales más difíciles de oxidar que el hierro y el esfuerzo de tensión soportado por el hierro. El proceso de corrosión implica oxidación y reducción, y el metal conduce electricidad. Así, los electrones se pueden mover a través del metal desde una región donde ocurre la oxidación hacia otra donde ocurre la reducción, como en las celdas voltaicas. Debido a que el potencial estándar de reducción para la reducción del $Fe^{2+}(ac)$ es menos positivo que el de la reducción del O_2, el $Fe(s)$ se puede oxidar mediante el $O_2(g)$:

Cátodo: $$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{red} = 1.23\text{ V}$$

Ánodo: $$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad E^\circ_{red} = -0.44\text{ V}$$

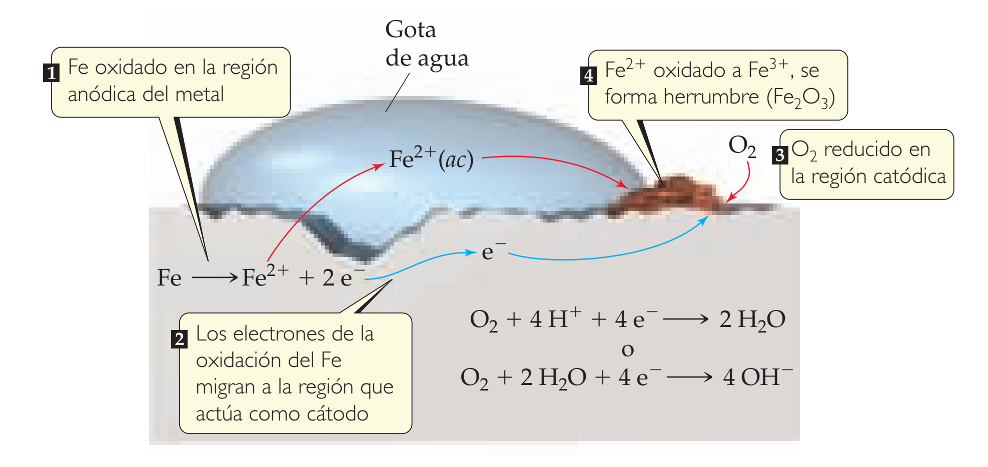
Una porción del hierro, frecuentemente asociada con una abolladura o una región sujeta a un esfuerzo de tensión, sirve como un ánodo en el cual el Fe se oxida a Fe^{2+} (▼ **FIGURA 20.22**). Los electrones producidos en la oxidación migran a través del metal de esta región anódica hacia otra porción de la superficie, la cual sirve como el cátodo donde el O_2 se reduce. La reducción del O_2 requiere H^+, de manera que al disminuir la concentración de H^+ (incrementando el pH) hace que la reducción del O_2 sea menos favorable. El hierro en contacto con una disolución cuyo pH sea mayor a 9 no se corroe.

El Fe^{2+} formado en el ánodo finalmente se oxida a Fe^{3+}, el cual forma óxido de hierro(III) hidratado conocido como orín o herrumbre:*

$$4\,Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H_2O(l) + 2\,xH_2O(l) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s) + 8\,H^+(ac)$$

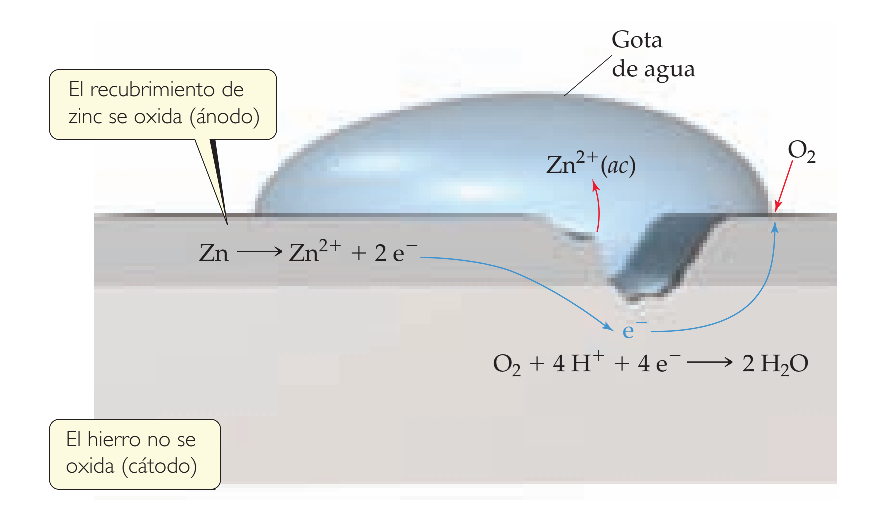
IMAGINE

¿Cuál es el agente oxidante en esta reacción de corrosión?



▶ **FIGURA 20.22 Corrosión del hierro en contacto con agua.** Una región del hierro actúa como el cátodo y otra región como el ánodo.

*Con frecuencia, los compuestos metálicos obtenidos de una disolución acuosa tienen agua asociada con ellos. Por ejemplo, el sulfato de cobre(II) se cristaliza del agua con 5 moles de agua por mol de $CuSO_4$. Esta sustancia se representa por la fórmula $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Tales compuestos se llaman hidratos. (Sección 13.1) La herrumbre es un hidrato de óxido de hierro(III) con una cantidad variable de agua de hidratación. Este contenido variable de agua se representa mediante la fórmula $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.



◄ **FIGURA 20.23 Protección catódica del hierro en contacto con el zinc.** Los potenciales estándar de reducción son $E^\circ_{red,\,Fe^{2+}} = -0.440$ V, $E^\circ_{red,\,Zn^{2+}} = -0.763$ V, lo que hace al zinc más fácil de oxidar.

Debido a que, por lo general, el cátodo es el área que tiene el mayor suministro de O_2, con frecuencia ahí se deposita herrumbre. Si se examina detenidamente una pala después de haber estado expuesta al aire húmedo junto con la tierra mojada que se adhiere a la hoja de esta, se podría notar que han ocurrido picaduras bajo la tierra, pero la herrumbre se ha formado en otra parte, donde el O_2 está disponible con más facilidad. Por lo regular, la corrosión más intensa ocasionada por la presencia de sales es evidente en los automóviles en áreas donde los caminos están saturados de sales durante el invierno. Como un puente salino en una celda voltaica, los iones de la sal proporcionan el electrolito necesario para completar el circuito eléctrico.

Prevención de la corrosión del hierro

Con frecuencia los objetos hechos de hierro se recubren con una capa de pintura u otro metal, como el estaño o el zinc, para protegerlos de la corrosión. Cubrir la superficie con pintura evita que el oxígeno y el agua alcancen la superficie del hierro. Sin embargo, si el recubrimiento se rompe y el hierro se expone al oxígeno y al agua, comenzará la corrosión conforme el hierro se oxide.

Con *hierro galvanizado*, que es hierro recubierto con una capa delgada de zinc, el hierro se protege de la corrosión, incluso después de que se rompe el recubrimiento superficial. Los potenciales estándar de reducción son

$$Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E^\circ_{red} = -0.44\ \text{V}$$
$$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E^\circ_{red} = -0.76\ \text{V}$$

Debido a que E°_{red} para Fe^{2+} es menos negativo (más positivo) que E°_{red} para Zn^{2+}, el $Zn(s)$ es más fácil de oxidar que el $Fe(s)$. Así, aun cuando se rompa el recubrimiento de zinc y el hierro galvanizado se exponga al oxígeno y al agua, como en la ▲ **FIGURA 20.23**, el zinc sirve como el ánodo y se corroe (se oxida) en lugar del hierro. El hierro actúa como el cátodo en el cual el O_2 se reduce.

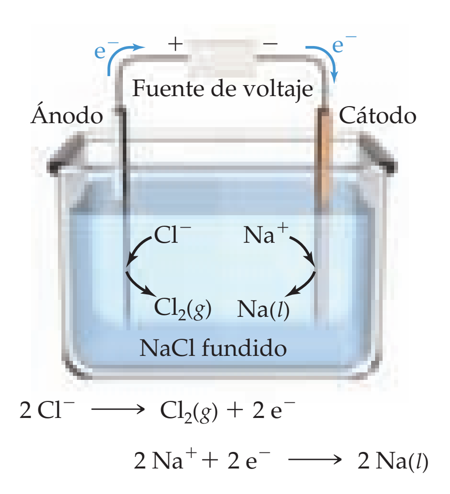
Proteger un metal de la corrosión convirtiéndolo en el cátodo en una celda electroquímica se conoce como **protección catódica**. El metal que se oxida al proteger el cátodo se llama *ánodo de sacrificio*. Con frecuencia, la manera de proteger de la corrosión las tuberías subterráneas y los tanques de almacenamiento hechos de hierro es convirtiendo al hierro en el cátodo de una celda voltaica. Por ejemplo, se colocan piezas de un metal que es más fácil de oxidar que el hierro, como el magnesio ($E^\circ_{red} = -2.37$ V), sepultadas cerca de la tubería o del tanque de almacenamiento y conectadas a través de un alambre (► **FIGURA 20.24**). En los suelos húmedos, donde puede ocurrir la corrosión, el metal de sacrificio actúa como el ánodo, y el tubo o el tanque experimentan protección catódica.



▲ **FIGURA 20.24 Protección catódica de una tubería de hierro.** Una mezcla de yeso, sulfato de sodio y arcilla rodea al ánodo de sacrificio de magnesio para facilitar la conductividad de los iones.

PIÉNSELO UN POCO

Con base en los valores de la tabla 20.1, ¿cuál de los siguientes metales podría brindar la protección catódica para el hierro: Al, Cu, Ni, Zn?



$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

$2\,Na^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Na(l)$

▲ **FIGURA 20.25 Electrólisis del cloruro de sodio fundido.** El NaCl puro se funde a 801 °C.

20.9 ELECTRÓLISIS

Las celdas voltaicas se basan en reacciones rédox espontáneas. Sin embargo, también es posible utilizar energía eléctrica para ocasionar que ocurran reacciones rédox *no espontáneas*. Por ejemplo, la electricidad permite descomponer cloruro de sodio fundido en sus elementos constituyentes Na y Cl_2. Dichos procesos impulsados por una fuente externa de energía eléctrica se llaman **reacciones de electrólisis** y se llevan a cabo en las **celdas electrolíticas**.

Una celda electrolítica consta de dos electrodos inmersos en una disolución o una sal fundida. Una batería o alguna otra fuente de corriente eléctrica actúan como una bomba de electrones, empujando estos hacia un electrodo y jalándolos desde el otro. Al igual que en las celdas voltaicas, el electrodo en el cual se efectúa la reducción se llama cátodo, y el electrodo en el que se realiza la oxidación se llama ánodo.

En la electrólisis del NaCl fundido, los iones Na^+ aceptan los electrones y se reducen a Na en el cátodo ◀ **FIGURA 20.25**. Como los iones Na^+ cerca del cátodo se reducen, los iones adicionales de Na^+ migran hacia él. De igual forma, existe un movimiento neto de iones Cl^- hacia el ánodo donde se oxidan. Las reacciones de electrodo para la electrólisis son

$$\begin{array}{lrcl} \textit{Cátodo:} & 2\,Na^+(l) + 2\,e^- & \longrightarrow & 2\,Na(l) \\ \textit{Ánodo:} & 2\,Cl^-(l) & \longrightarrow & Cl_2(g) + 2\,e^- \\ \hline & 2\,Na^+(l) + 2\,Cl^-(l) & \longrightarrow & 2\,Na(l) + Cl_2(g) \end{array}$$

Observe cómo la fuente de energía está conectada a los electrodos en la figura 20.25. La terminal positiva está conectada al ánodo y la terminal negativa está conectada al cátodo, lo cual impulsa a los electrones a moverse del ánodo al cátodo.

Debido a los altos puntos de fusión de las sustancias iónicas, la electrólisis de las sales fundidas requiere temperaturas muy altas. ¿Se obtienen los mismos productos si se electroliza la disolución acuosa de una sal en lugar de la sal fundida? Con frecuencia la respuesta es no, porque el agua podría oxidarse para formar O_2 o reducirse para formar H_2 en lugar de los iones de la sal.

En nuestros ejemplos de la electrólisis del NaCl, los electrodos son *inertes*; no reaccionan y solo actúan como la superficie donde se llevan a cabo la oxidación y la reducción. Sin embargo, diversas aplicaciones prácticas de electroquímica están basadas en electrodos *activos* (electrodos que participan en el proceso de la electrólisis). Por ejemplo, la *electrodeposición* (o galvanoplastia) utiliza el proceso de electrólisis para depositar una delgada capa de un metal sobre otro metal para mejorar la belleza o la resistencia a la corrosión. Ejemplos incluyen la galvanoplastia de níquel o cromo sobre acero y la galvanoplastia de un metal precioso, como la plata, sobre un metal menos costoso.

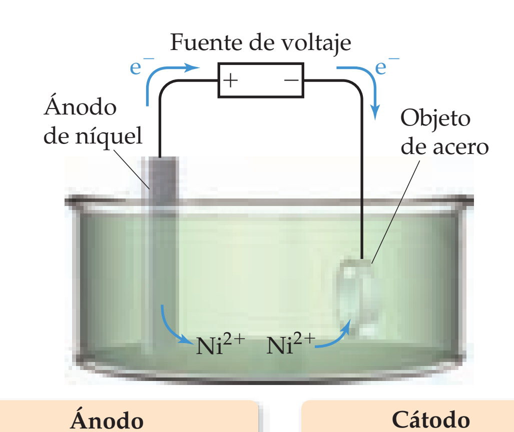
La ◀ **FIGURA 20.26** ilustra una celda electrolítica para la galvanoplastia de níquel sobre una pieza de acero. El ánodo es una tira de metal níquel y el cátodo es el acero. Los electrodos están sumergidos en una disolución de $NiSO_4(ac)$. Cuando se aplica un voltaje externo, la reducción ocurre en el cátodo. El potencial estándar de reducción de Ni^{2+} ($E^\circ_{red} = -0.28$ V) es menos negativo que el de H_2O ($E^\circ_{red} = -0.83$ V), de manera que el Ni^{2+} se reducirá preferencialmente depositándose una capa de metal níquel sobre el cátodo de acero.

En el ánodo se oxida el metal níquel. Para explicar este comportamiento es necesario comparar las sustancias en contacto con el ánodo, el H_2O y el $NiSO_4(ac)$, con el material del ánodo, Ni. Para la disolución $NiSO_4(ac)$, ni el Ni^{2+} ni el SO_4^{2-} pueden oxidarse (ambos ya tienen a sus elementos en su estado de oxidación más alto posible). Sin embargo, el disolvente H_2O y los átomos de Ni en el ánodo pueden experimentar oxidación:

$$2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \qquad E^\circ_{red} = +1.23\ V$$

$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad E^\circ_{red} = -0.28\ V$$

En la sección 20.4 se vio que la semirreacción con el E°_{red} más negativo experimenta oxidación más fácilmente. (Recuerde de la figura 20.12, que los agentes reductores más poderosos, los cuales son sustancias que se oxidan más con más facilidad, tienen los valores más negativos de E°_{red}). Así, el Ni(*s*), con su $E^\circ_{red} = -0.28$ V, se oxida en el



▲ **FIGURA 20.26 Celda electrolítica con un electrodo metálico activo.** El níquel del ánodo se disuelve para formar $Ni^{2+}(ac)$. En el cátodo se reduce el $Ni^{2+}(ac)$ y forma una "chapa" de níquel sobre el cátodo de acero.

ánodo en lugar del H_2O. Si se aprecia la reacción general, parecería como si nada hubiera ocurrido. Sin embargo, eso no es cierto porque se transfieren átomos de Ni desde el ánodo de Ni hacia el cátodo de acero, depositándose una capa delgada de átomos de níquel sobre el electrodo de acero.

La fem estándar de la reacción general es

$$E^{\circ}_{celda} = E^{\circ}_{red}\,(\text{cátodo}) - E^{\circ}_{red}\,(\text{ánodo}) = (-0.28\text{ V}) - (-0.28\text{ V}) = 0$$

Como la fem estándar es cero, solo se necesita una fem pequeña para proporcionar la transferencia de átomos de níquel desde un electrodo hacia el otro.

Aspectos cuantitativos de la electrólisis

La estequiometría de una semirreacción indica cuántos electrones se requieren para lograr un proceso electrolítico. Por ejemplo, la reducción del Na^+ a Na es un proceso de un electrón:

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

Así, 1 mol de electrones deposita 1 mol de Na metálico, 2 moles de electrones depositan 2 moles de Na metálico, y así sucesivamente. De igual forma, son necesarios 2 moles de electrones para producir 1 mol de Cu a partir de Cu^{2+}, y se requieren 3 moles de electrones para producir 1 mol de Al a partir de Al^{3+}:

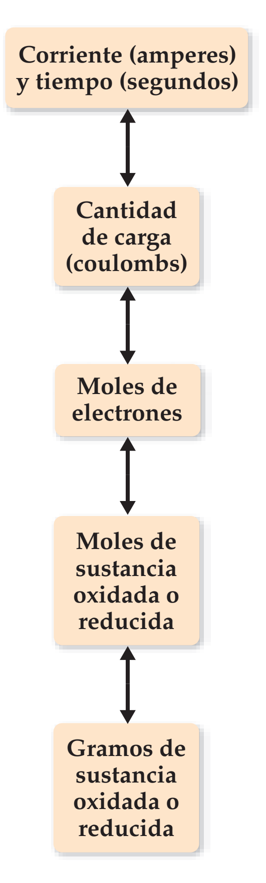
$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$$
$$Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al$$

Para cualquier semirreacción, la cantidad de una sustancia que se reduce o se oxida en una celda electrolítica es directamente proporcional al número de electrones que se introducen en la celda.

La cantidad de carga que pasa a través de un circuito eléctrico, como el de una celda electrolítica, se mide en *coulombs*. Como se mencionó en la sección 20.5, la carga de 1 mol de electrones es 96,485 C. Un coulomb es la cantidad de carga que pasa por un punto en un circuito en 1 s cuando la corriente es de 1 ampere (A). Por lo tanto, se puede obtener el número de coulombs que pasan a través de una celda al multiplicar la corriente en amperes por el tiempo transcurrido en segundos.

$$\text{Coulombs} = \text{amperes} \times \text{segundos} \qquad [20.21]$$

La ▶ **FIGURA 20.27** muestra cómo las cantidades de las sustancias que se producen o se consumen en la electrólisis están relacionadas con la cantidad de carga eléctrica que se utiliza. Las mismas relaciones se aplican a las celdas voltaicas. En otras palabras, los electrones se pueden representar como “reactivos” o como “productos” en las reacciones de electrólisis.



▲ **FIGURA 20.27 Relación entre la carga y las cantidades de reactivo y producto en las reacciones de electrólisis.**

EJERCICIO RESUELTO 20.14 Relación de la carga eléctrica y de las cantidades de sustancia y de materia en la electrólisis

Calcule el número de gramos de aluminio producidos en 1.00 h mediante la electrólisis de $AlCl_3$ fundido si la corriente eléctrica es de 10.0 A.

SOLUCIÓN

Análisis Se indica que se electroliza el $AlCl_3$ para producir Al y se pide calcular el número de gramos de Al producidos en 1.00 h con 10.0 A.

Estrategia La figura 20.27 constituye un mapa de ruta para resolver este problema. Primero, el producto del amperaje y el tiempo en segundos da el número de coulombs de carga eléctrica que se utilizan (ecuación 20.21). Segundo, los coulombs se pueden convertir con la constante de Faraday (F = 96,485 C/mol electrones) para indicar el número de moles de electrones que se proporcionan. Tercero, la reducción de 1 mol de Al^{3+} a Al requiere 3 moles de electrones. De esta manera, se emplea el número de moles de electrones para calcular el número de moles de Al metálico que produce. Por último, los moles de Al se convierten a gramos.

Solución Primero, se calculan los coulombs de carga eléctrica que pasan a través de la celda electrolítica:

$$\text{Coulombs} = \text{amperes} \times \text{segundos} = (10.0\text{ A})(1.00\text{ h})\left(\frac{3600\text{ s}}{\text{h}}\right) = 3.60 \times 10^4\text{ C}$$

Segundo, se calcula el número de moles de electrones que pasan al interior de la celda:

$$\text{Moles } e^- = (3.60 \times 10^4\text{ C})\left(\frac{1\text{ mol } e^-}{96{,}485\text{ C}}\right) = 0.373\text{ mol } e^-$$

Tercero, se relaciona el número de moles de electrones con el número de moles de aluminio que se forman, con la semirreacción para la reducción de Al^{3+}:

$$Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al$$

Así, se requieren 3 moles de electrones para formar 1 mol de Al:

$$\text{Moles Al} = (0.373 \text{ mol e}^-)\left(\frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol e}^-}\right) = 0.124 \text{ mol Al}$$

Finalmente, se convierten los moles en gramos:

$$\text{Gramos de Al} = (0.124 \text{ mol Al})\left(\frac{27.0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}}\right) = 3.36 \text{ g Al}$$

Debido a que cada etapa implica la multiplicación por un nuevo factor, las etapas se pueden combinar:

$$\text{Gramos de Al} = (3.60 \times 10^4 \text{ C})\left(\frac{1 \text{ mol e}^-}{96{,}485 \text{ C}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol e}^-}\right)\left(\frac{27.0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}}\right) = 3.36 \text{ g Al}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) La semirreacción para la formación de magnesio metálico por medio de la electrólisis de $MgCl_2$ fundido es $Mg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mg$. Calcule la masa del magnesio que se forma al paso de una corriente de 60.0 A durante un periodo de 4.00×10^3 s. ***b***) ¿Cuántos segundos se requieren para producir 50.0 g de Mg a partir de $MgCl_2$ si la corriente es de 100.0 A?

Respuestas: ***a***) 30.2 g de Mg, ***b***) 3.97×10^3 s

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

La electrometalurgia del aluminio

Muchos procesos utilizados para producir o refinar metales se basan en la electrólisis. Colectivamente, estos procesos constituyen la *electrometalurgia*. Algunos procedimientos electrometalúrgicos implican electrólisis de una sal fundida, mientras que otros requieren de una disolución acuosa.

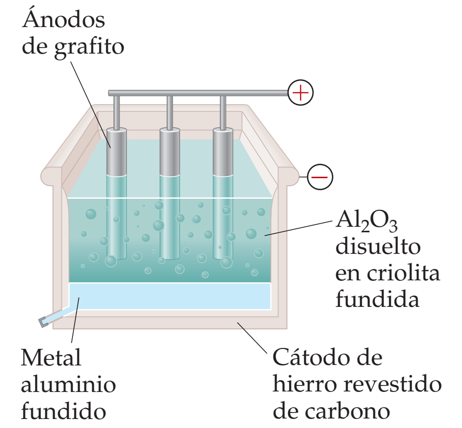
Los métodos electrolíticos que emplean sales fundidas son importantes para obtener los metales más activos, como el sodio, el magnesio y el aluminio. Estos metales no pueden obtenerse mediante una disolución acuosa porque el agua se reduce más fácilmente que los iones metálicos. Los potenciales estándar de reducción del agua en condiciones ácidas ($E^\circ_{red} = 0.00$ V) y básicas ($E^\circ_{red} = -0.83$ V) son más positivos que los correspondientes para Na ($E^\circ_{red} = -2.71$ V), Mg^{2+} ($E^\circ_{red} = -2.37$ V) y Al^{3+} ($E^\circ_{red} = -1.66$ V).

Históricamente, la obtención del metal aluminio ha sido un reto. Se obtiene de una mena de bauxita, que se trata químicamente para concentrar óxido de aluminio (Al_2O_3). El punto de fusión del óxido de aluminio es alrededor de 2000 °C, el cual es muy alto para permitir su empleo como un medio fundido para la electrólisis.

El proceso electrolítico utilizado comercialmente para producir aluminio es el *proceso de Hall-Héroult*, nombrado así en honor a sus inventores, Charles M. Hall y Paul Héroult. Alrededor de 1885, Hall (▼ **FIGURA 20.28**) empezó a trabajar sobre el problema de reducir el aluminio, después de que un profesor le informó lo difícil que es reducir las menas de los metales muy activos. Antes del desarrollo de un proceso electrolítico, el aluminio se obtenía mediante una reducción química empleando sodio o potasio como agente reductor, un costoso procedimiento que encareció al metal. A finales de 1852, el costo del aluminio era de 545 dólares por libra, más caro que el oro. Durante la Exposición de París en 1855, el aluminio fue exhibido como un metal raro, no obstante que es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre.



◀ **FIGURA 20.28 Charles M. Hall (1863-1914) en su juventud.**



◀ **FIGURA 20.29 Proceso de Hall-Héroult.** Como el aluminio fundido es más denso que la mezcla de criolita (Na_3AlF_6) y Al_2O_3, el metal se colecta en el fondo de la celda.

Hall tenía 21 años de edad cuando inició su investigación; en sus estudios utilizó equipo prestado y hecho a mano, y se instaló en un almacén de leña que adaptó como laboratorio. Al cabo de un año desarrolló un procedimiento electrolítico empleando un compuesto iónico que se funde para formar un medio conductor que disuelve el Al_2O_3, pero que no interfiere con las reacciones de electrólisis. El compuesto iónico que seleccionó era el relativamente raro mineral criolita (Na_3AlF_6). Héroult, de la misma edad que Hall, realizó simultáneamente el mismo descubrimiento en Francia de manera independiente. Gracias a la investigación de estos dos jóvenes científicos, fue factible la producción comercial de aluminio a gran escala, con lo que se convirtió en un metal común y familiar. La fábrica que Hall construyó para producir aluminio evolucionó a la Alcoa Corporation.

En el proceso Hall-Héroult, el Al_2O_3 se disuelve en criolita fundida, la cual se funde a 1012 °C y es un efectivo conductor eléctrico (▲ **FIGURA 20.29**). Las varillas de grafito se emplean como ánodos y se consumen durante la electrólisis:

$$\textit{Ánodo:} \quad C(s) + 2\,O^{2-}(l) \longrightarrow CO_2(g) + 4\,e^-$$

$$\textit{Cátodo:} \quad 3\,e^- + Al^{3+}(l) \longrightarrow Al(l)$$

Se necesita gran cantidad de energía eléctrica en el proceso Hall-Héroult, por lo que la industria del aluminio consume cerca de 2% de la energía eléctrica generada en Estados Unidos. Como el aluminio reciclado solo requiere 5% de la energía para producir aluminio "nuevo", se logra un gran ahorro si se incrementa la cantidad de aluminio reciclado. En Estados Unidos se recicla cerca de 42% del aluminio después del consumo.

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO **Conjunción de conceptos**

La K_{ps} a 298 K del fluoruro de hierro(II) es 2.4×10^{-6}. ***a***) Escriba una semirreacción que genere los productos probables de la reducción del $FeF_2(s)$ por medio de dos electrones en agua. ***b***) Con base en el valor de K_{ps} y el potencial estándar de reducción del $Fe^{2+}(ac)$, calcule el potencial estándar de reducción para la semirreacción del inciso *a*). ***c***) Explique la diferencia entre el potencial de reducción en el inciso *a*) y el potencial de reducción para el $Fe^{2+}(ac)$.

SOLUCIÓN

Análisis Será necesario combinar lo que se sabe con respecto a las constantes de equilibrio y la electroquímica para obtener los potenciales de reducción.

Estrategia En el inciso *a*) es necesario determinar cuál ion, Fe^{2+} o F^-, es más probable que se reduzca por medio de dos electrones, para luego completar la reacción general $FeF_2 + 2\,e^- \longrightarrow$?. En el inciso *b*) es necesario escribir la ecuación química asociada con K_{ps} y ver cómo se relaciona con $E°$ para la semirreacción de reducción en *a*). En el inciso *c*) es necesario comparar $E°$ de *b*) con el valor para la reducción de Fe^{2+}.

Solución

a) El fluoruro de hierro(II) es una sustancia iónica que consta de iones Fe^{2+} y F^-. Debemos predecir cuál de los iones FeF_2 puede recibir dos electrones. No es posible imaginar la adición de electrones a los iones F^- para formar F^{2-}, así que es más probable la reducción de iones Fe^{2+} a Fe(*s*). Por lo tanto, se predice la semirreacción

$$FeF_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s) + 2\,F^-(ac)$$

b) El valor K_{ps} para FeF_2 se refiere al siguiente equilibrio: (Sección 17.4)

$$FeF_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac) \qquad K_{ps} = [Fe^{2+}][F^-]^2 = 2.4 \times 10^{-6}$$

Se pide también el uso del potencial estándar de reducción de Fe^{2+}, cuya semirreacción y potenciales estándar de reducción aparecen en el apéndice E:

$$Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E = -0.440\text{ V}$$

De acuerdo con la ley de Hess, si es posible sumar ecuaciones químicas para obtener una ecuación deseada, entonces es posible sumar también sus funciones de estado termodinámicas asociadas, como ΔH y ΔG, con la finalidad de determinar esa cantidad termodinámica para la reacción deseada. (Sección 5.6) Así, se requiere considerar si las tres ecuaciones bajo estudio pueden combinarse de manera similar. Observe que si se agrega la reacción de K_{ps} a la semirreacción estándar de reducción para Fe^{2+} se obtiene la semirreacción deseada:

$$\begin{array}{lll} & 1. & FeF_2(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac) \\ & 2. & Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s) \\ \hline \textit{General:} & 3. & FeF_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s) + 2\,F^-(ac) \end{array}$$

La reacción 3 es todavía una semirreacción, de manera que se observan los electrones libres.

Si se conoce $\Delta G°$ para las reacciones 1 y 2, podrían sumarse para obtener $\Delta G°$ en el caso de la reacción 3. Se puede relacionar $\Delta G°$ con $E°$ mediante $\Delta G° = -nFE°$ (ecuación 20.12) y con K por medio de $\Delta G° = -RT \ln K$ (ecuación 19.20, también véase la figura 20.14). Aún más, se conoce que K para la reacción 1 es la K_{ps} de FeF_2, y se tiene $E°$ para la reacción 2. Por lo tanto, es posible calcular $\Delta G°$ para las reacciones 1 y 2:

Reacción 1:

$$\Delta G° = -RT \ln K = -(8.314\text{ J/K mol})(298\text{ K}) \ln(2.4 \times 10^{-6}) = 3.21 \times 10^4\text{ J/mol}$$

Reacción 2:

$$\Delta G° = -nFE° = -(2)(96{,}485\text{ C/mol})(-0.440\text{ J/C}) = 8.49 \times 10^4\text{ J/mol}$$

(Recuerde que 1 volt es 1 joule por coulomb).

Entonces $\Delta G°$ para la reacción 3, la que se desea, es la suma de los valores de $\Delta G°$ para las reacciones 1 y 2:

$$3.21 \times 10^4\text{ J/mol} + 8.49 \times 10^4\text{ J/mol} = 1.17 \times 10^5\text{ J/mol}$$

Es posible convertirla fácilmente a $E°$ a partir de la relación $\Delta G° = -nFE°$:

$$1.17 \times 10^5\text{ J/mol} = -(2)(96{,}485\text{ C/mol})\,E°$$

$$E° = \frac{1.17 \times 10^5\text{ J/mol}}{-(2)(96{,}485\text{ C/mol})} = -0.606\text{ J/C} = -0.606\text{ V}$$

c) El potencial estándar de reducción para FeF_2 (−0.606 V) es más negativo que para el de Fe^{2+} (−0.440 V), indicando que la reducción de FeF_2 es un proceso menos favorable. Cuando se reduce FeF_2, no solo se reducen los iones Fe^{2+}, sino también se rompen enlaces del sólido iónico. Debido a que se debe superar esta energía adicional, la reducción de FeF_2 es menos favorable que la reducción de Fe^{2+}.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 20.1 Este capítulo se enfoca en la **electroquímica**, la rama de la química que relaciona la electricidad y las reacciones químicas. La electroquímica considera las reacciones de oxidación-reducción, también llamadas reacciones rédox. Estas reacciones implican un cambio en el estado de oxidación de uno o más elementos. En cada reacción de oxidación-reducción, una sustancia se oxida (es decir, su estado o número de oxidación aumenta) y otra se reduce (esto es, su estado o número de oxidación disminuye). La sustancia que se oxida se conoce como **agente reductor**, o simplemente **reductor**, porque provoca la reducción de alguna otra sustancia. De igual forma, la sustancia que se reduce se conoce como **agente oxidante**, o simplemente **oxidante**, debido a que provoca la oxidación de alguna otra sustancia.

SECCIÓN 20.2 Una reacción de oxidación-reducción se puede balancear dividiendo la reacción en dos **semirreacciones**, una para la oxidación y otra para la reducción. Una semirreacción es una ecuación química balanceada que incluye electrones. En las semirreacciones de oxidación, los electrones están en el lado del producto (derecho) de la ecuación; es posible visualizar que estos electrones se transfieren de una sustancia al oxidarse. En las semirreacciones de reducción, los electrones se encuentran en el lado del reactivo (izquierdo) de la ecuación. Cada semirreacción se balancea por separado, y las dos se combinan con los coeficientes adecuados para balancear los electrones en cada lado de la ecuación, de manera que los electrones se eliminan cuando se suman las semirreacciones.

SECCIÓN 20.3 Una **celda voltaica** (o **galvánica**) utiliza reacciones de oxidación-reducción espontáneas para generar electricidad. Con frecuencia, en una celda voltaica las semirreacciones de oxidación y de reducción ocurren en semiceldas separadas. Cada semicelda tiene una superficie sólida llamada electrodo, donde ocurre la semirreacción. El electrodo en donde ocurre la oxidación se denomina **ánodo**; la reducción ocurre en el **cátodo**. Los electrones liberados en el ánodo fluyen a través de un circuito externo (donde realizan trabajo eléctrico) hacia el cátodo. La neutralidad eléctrica en la disolución se mantiene mediante la migración de iones entre las dos semiceldas a través de un dispositivo como un puente salino.

SECCIÓN 20.4 Una celda voltaica genera una **fuerza electromotriz** (**fem**) que mueve los electrones desde el ánodo hacia el cátodo a través de un circuito externo. El origen de la fem es la diferencia entre la energía potencial eléctrica de los dos electrodos en la celda. La fem de una celda se denomina **potencial de celda**, E_{celda}, y se mide en volts ($1\ V = 1\ J/C$). El potencial de celda en condiciones estándar se llama **fem estándar**, o el **potencial estándar de celda**, y se designa como E°_{celda}.

Es posible asignar un **potencial estándar de reducción**, E°_{red}, para una semirreacción individual. Esto se logra al comparar el potencial de la semirreacción con el del **electrodo estándar de hidrógeno** (**EEH**), el cual, por definición, tiene $E^{\circ}_{red} = 0\ V$ y se basa en la siguiente semirreacción:

$$2\,H^+(ac, 1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1\text{ atm}) \qquad E^{\circ}_{red} = 0\ V$$

El potencial estándar de celda de una celda voltaica es la diferencia entre los potenciales estándar de reducción de las semirreacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo: $E^{\circ}_{celda} = E^{\circ}_{red}$ (cátodo) $- E^{\circ}_{red}$ (ánodo). El valor de E°_{celda} es positivo para una celda voltaica, porque se acostumbra asociarle los procesos espontáneos de reducción y oxidación.

Para una semirreacción de reducción, E°_{red} es una medida de la tendencia que presenta el oxidante en cuestión para reducirse; cuanto más positivo sea el valor de E°_{red}, mayor es la tendencia de la sustancia a reducirse. Así, E°_{red} constituye una medida del poder oxidante de una sustancia. Las sustancias que son agentes oxidantes poderosos generan productos que son agentes reductores débiles, y viceversa.

SECCIÓN 20.5 La fem, E, está relacionada con el cambio en la energía libre de Gibbs, $\Delta G : \Delta G = -nFE$, donde n es el número de moles de electrones que se transfieren durante el proceso rédox y F es la **constante de Faraday**, definida como la cantidad de carga eléctrica en un mol de electrones: $F = 96{,}485\ C/mol$. Debido a que E está relacionado con ΔG, el signo de E indica si un proceso rédox es espontáneo: $E > 0$ indica un proceso espontáneo, y $E < 0$ indica un proceso no espontáneo. Como ΔG también está relacionado con la constante de equilibrio para una reacción ($\Delta G = -RT \ln K$), entonces también es posible relacionar E con K.

La máxima cantidad de trabajo eléctrico producido por una celda voltaica está dada por el producto de la carga total entregada, nF y la fem, E: $w_{máx} = -nFE$. El watt es una unidad de potencia: $1\ W = 1\ J/s$. Es frecuente medir el trabajo eléctrico en kilowatt-hora.

SECCIÓN 20.6 La fem de una reacción rédox varía con la temperatura y con las concentraciones de los reactivos y de los productos. La **ecuación de Nernst** relaciona la fem en condiciones no estándar con la fem estándar y el cociente de reacción Q:

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \ln Q = E^{\circ} - (0.0592/n) \log Q$$

El factor 0.0592 V ($= -2.303\ RT/F$) es válido cuando $T = 298\ K$. Una **celda de concentración** es una celda voltaica en la cual la misma semirreacción ocurre tanto en el ánodo (hacia la oxidación) como en el cátodo (hacia la reducción), pero con diferentes concentraciones de reactivos en cada semicelda. En el equilibrio, $Q = K$ y $E = 0$.

SECCIÓN 20.7 Una **batería** es una fuente de energía electroquímica autosuficiente que contiene una o más celdas voltaicas. Las baterías están basadas en una variedad de diferentes reacciones rédox. Se explicaron diversas baterías comunes. La batería de plomo y ácido, la batería de níquel-cadmio, la batería de níquel-hidruro metálico y la batería de ion litio son ejemplos de baterías recargables. La celda alcalina seca común no es recargable. Las **celdas de combustible** son celdas voltaicas que utilizan reacciones rédox en las cuales los reactivos como el H_2 tienen que suministrarse de manera continua a la celda para generar voltaje.

SECCIÓN 20.8 Los principios electroquímicos ayudan a comprender la **corrosión**, las reacciones rédox indeseables en las cuales un metal es atacado por alguna sustancia en su ambiente. La corrosión del hierro, que da lugar al orín o herrumbre, es provocada por la presencia de agua y oxígeno, y se acelera mediante la presencia de electrolitos, como la sal de los caminos. La protección de un metal al ponerlo en contacto con otro metal que experimenta oxidación con más facilidad se llama **protección catódica**. Por ejemplo, el hierro galvanizado se recubre con una delgada capa de zinc; debido a que el zinc se oxida con mayor facilidad que el hierro, actúa como un ánodo de sacrificio en la reacción rédox.

SECCIÓN 20.9 Una **reacción de electrólisis**, la cual se realiza en una **celda electrolítica**, emplea una fuente externa de electricidad para llevar a cabo una reacción electroquímica no espontánea. El medio que transporta la corriente dentro de una celda electrolítica puede ser una sal fundida o una disolución electrolítica. Por lo general, los productos de la electrólisis se predicen mediante la comparación de los potenciales de reducción asociados con posibles procesos de oxidación y reducción. Los electrodos en una celda electrolítica pueden ser activos, lo que significa que se incluye un electrodo en la reacción electrolítica. Los electrodos activos son importantes en la electrodeposición y en los procesos metalúrgicos.

La cantidad de las sustancias que se consumen o se forman durante la electrólisis se calcula mediante la consideración del número de electrones implicados en la reacción rédox y la cantidad de carga eléctrica que pasa en la celda. La cantidad de carga eléctrica se mide en coulombs y está relacionada con la magnitud de la corriente y con el tiempo de flujo ($1\ C = 1\ A\text{-}s$). La electrometalurgia es el uso de métodos electrolíticos para preparar o purificar un elemento metálico. El aluminio se obtiene en el proceso Hall-Héroult mediante electrólisis de Al_2O_3 en criolita fundida (Na_3AlF_6).

HABILIDADES CLAVE

- Identificar la oxidación, la reducción, el agente oxidante y el agente reductor en una ecuación química. (Sección 20.1)
- Completar y balancear las ecuaciones rédox con el método de las semirreacciones. (Sección 20.2)
- Esquematizar una celda voltaica e identificar su cátodo, ánodo y las direcciones en las que se mueven los electrones y los iones. (Sección 20.3)
- Calcular las fem estándar (potenciales de celda), E_{celda}, a partir de los potenciales estándar de reducción. (Sección 20.4)
- Utilizar los potenciales estándar de reducción para predecir si una reacción rédox es espontánea. (Sección 20.4)
- Relacionar E_{celda} con $\Delta G°$ y las constantes de equilibrio. (Sección 20.5)
- Calcular la fem en condiciones no estándar. (Sección 20.6)
- Describir los componentes de las baterías comunes y de las celdas de combustible. (Sección 20.7)
- Explicar cómo ocurre la corrosión y cómo se previene mediante la protección catódica. (Sección 20.8)
- Describir las reacciones en las celdas electrolíticas. (Sección 20.9)
- Relacionar las cantidades de productos y reactivos en las reacciones rédox con la carga eléctrica. (Sección 20.9)

ECUACIONES CLAVE

- $E°_{celda} = E°_{red}(\text{cátodo}) - E°_{red}(\text{ánodo})$ [20.8] Relación de la fem estándar con los potenciales estándar de reducción de las semirreacciones de reducción (cátodo) y oxidación (ánodo)
- $\Delta G = -nFE$ [20.11] Relación de la energía libre y la fem
- $E = E° - \dfrac{0.0592\text{ V}}{n}\log Q \quad (\text{a } 298\text{ K})$ [20.18] La ecuación de Nernst, que expresa el efecto de la concentración en un potencial de celda

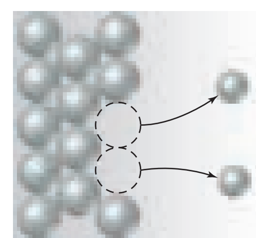
EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

20.1 En el concepto de Brønsted-Lowry de ácidos y bases, las reacciones ácido-base se visualizan como reacciones de transferencia de protones. Cuanto más fuerte sea el ácido, más débil es su base conjugada. ¿De qué maneras son análogas las reacciones rédox? [Secciones 20.1 y 20.2]

20.2 Usted habrá escuchado que los "antioxidantes" son buenos para la salud. Con base en lo aprendido en este capítulo, ¿qué será un "antioxidante"? [Secciones 20.1 y 20.2]

20.3 El siguiente diagrama representa una vista molecular de un proceso que ocurre en un electrodo dentro de una celda voltaica.

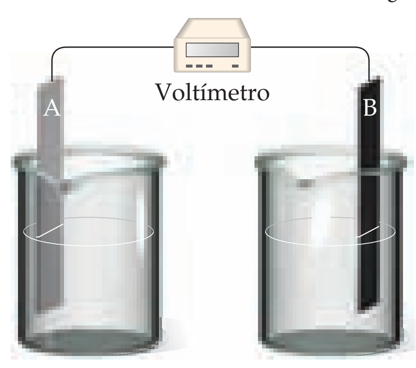


a) ¿El proceso representa una oxidación o una reducción? ***b***) ¿El electrodo es un ánodo o un cátodo? ***c***) ¿Por qué los átomos en el electrodo están representados por esferas más grandes que los iones en la disolución? [Sección 20.3]

20.4 Suponga que desea construir una celda voltaica que utiliza las siguientes semirreacciones:

$$A^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow A(s) \quad E°_{red} = -0.10\text{ V}$$
$$B^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow B(s) \quad E°_{red} = -1.10\text{ V}$$

Puede iniciar con la imagen incompleta que aparece a continuación, en la cual los electrodos están sumergidos en agua.



a) ¿Qué se debe agregar a la celda para generar una fem estándar? ***b***) ¿Qué electrodo funciona como el cátodo? ***c***) ¿En qué dirección se mueven los electrones a través del circuito externo? ***d***) ¿Qué voltaje generará la celda en condiciones estándar? [Secciones 20.3 y 20.4]

20.5 Para una reacción espontánea $A(ac) + B(ac) \longrightarrow A^-(ac) + B^+(ac)$, responda a las siguientes preguntas:

a) Si se hace una celda voltaica con esta reacción, ¿cuál semirreacción ocurriría en el cátodo y cuál en el ánodo?

b) ¿Cuál semirreacción del inciso *a*) tiene la energía potencial más alta?

c) ¿Cuál es el signo de $E°_{celda}$? [Sección 20.3]

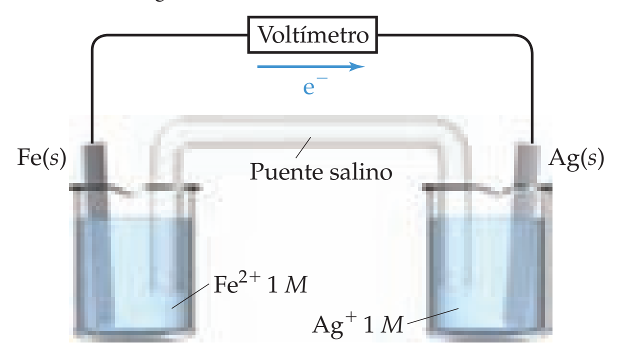
20.6 Considere la siguiente tabla de potenciales estándar de electrodo para una serie de reacciones hipotéticas en disolución acuosa:

Semirreacción de reducción	$E°$(V)
$A^+(ac) + e^- \longrightarrow A(s)$	1.33
$B^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow B(s)$	0.87
$C^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow C^{2+}(ac)$	−0.12
$D^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow D(s)$	−1.59

a) ¿Cuál sustancia es el agente oxidante más poderoso? ¿Cuál es el menos poderoso?
b) ¿Cuál sustancia es el agente reductor más poderoso? ¿Cuál es el menos poderoso?
c) ¿Cuál(es) sustancia(s) puede(n) oxidar al C^{2+}? [Secciones 20.4 y 20.5]

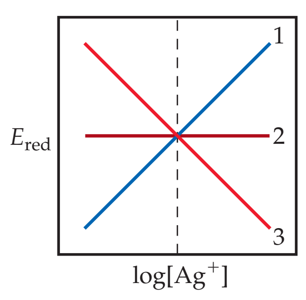
20.7 Considere una reacción rédox para la cual $E°$ tiene un valor negativo.
a) ¿Cuál es el signo de $\Delta G°$ para la reacción?
b) ¿La constante de equilibrio para la reacción será mayor o menor que 1?
c) ¿Una celda electroquímica basada en esta reacción podrá realizar trabajo sobre su entorno? [Sección 20.5]

20.8 Considere la siguiente celda voltaica:



a) ¿Cuál electrodo es el cátodo?
b) ¿Cómo se determinaría la fem estándar generada por esta celda?
c) ¿Cuál es el cambio en el voltaje de celda cuando las concentraciones iónicas en la semicelda del cátodo se incrementan por un factor de 10?
d) ¿Cuál es el cambio en el voltaje de celda cuando las concentraciones iónicas en la semicelda del ánodo se incrementan por un factor de 10? [Secciones 20.4 y 20.6]

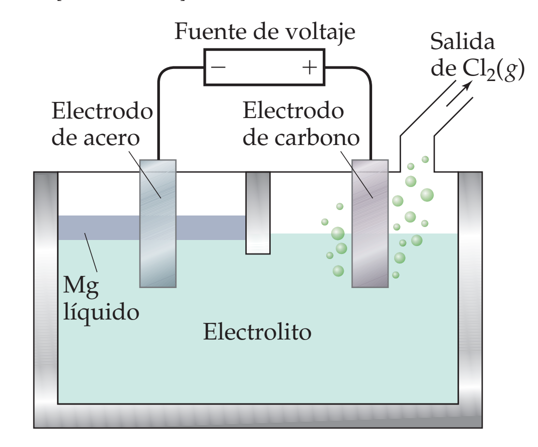
20.9 Considere la semirreacción $Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$. ***a***) ¿Cuál de las líneas en el siguiente diagrama indica la manera en que el potencial de reducción varía con la concentración de Ag^+? ***b***) ¿Cuál es el valor de E_{red} cuando $\log[Ag^+] = 0$? [Sección 20.6]



20.10 Dibuje una figura genérica de una celda de combustible. ¿Cuál es la diferencia principal entre esta y una batería, sin importar las reacciones rédox internas? [Sección 20.7]

20.11 ¿De qué manera un recubrimiento de zinc sobre el hierro lo protege de la oxidación no deseada? [Sección 20.8]

20.12 El magnesio se produce comercialmente por electrólisis a partir de una sal fundida empleando una celda similar a la mostrada aquí. ***a***) ¿Qué sal se utiliza como el electrolito? ***b***) ¿Cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo? ***c***) Escriba la reacción de celda general y las semirreacciones individuales. ***d***) ¿Qué precauciones se necesitarían tomar con respecto al magnesio formado? [Sección 20.9]



REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN (sección 20.1)

20.13 ***a***) ¿Qué significa el término *oxidación*? ***b***) ¿En qué lado de una semirreacción de oxidación aparecen los electrones? ***c***) ¿Qué significa el término *oxidante*? ***d***) ¿Qué significa el término *agente oxidante*?

20.14 ***a***) ¿Qué significa el término *reducción*? ***b***) ¿En qué lado de la semirreacción de reducción aparecen los electrones? ***c***) ¿Qué significa el término *reductor*? ***d***) ¿Qué significa el término *agente reductor*?

20.15 Indique si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa:
a) Si algo se oxida, formalmente pierde electrones.
b) Para la reacción $Fe^{3+}(ac) + Co^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + Co^{3+}(ac)$, $Fe^{3+}(ac)$ es el agente reductor y $Co^{2+}(ac)$ es el agente oxidante.
c) Si no existen cambios en el estado de oxidación de los reactivos o de los productos de una reacción en particular, esa reacción no es una reacción rédox.

20.16 Indique si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa:
a) Si algo se reduce, formalmente pierde electrones.
b) Un agente reductor se oxida al reaccionar.
c) Algunos agentes oxidantes pueden convertir el CO en CO_2.

20.17 En cada una de las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción balanceadas, identifique los elementos que experimentan cambios en el número de oxidación e indique la magnitud del cambio en cada caso.

a) $I_2O_5(s) + 5\,CO(g) \longrightarrow I_2(s) + 5\,CO_2(g)$

b) $2\,Hg^{2+}(ac) + N_2H_4(ac) \longrightarrow 2\,Hg(l) + N_2(g) + 4\,H^+(ac)$

c) $3\,H_2S(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,NO_3^-(ac) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$

d) $Ba^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) + H_2O_2(ac) + 2\,ClO_2(ac) \longrightarrow Ba(ClO_2)_2(s) + 2\,H_2O(l) + O_2(g)$

20.18 Indique si las siguientes ecuaciones balanceadas implican oxidación-reducción. Si lo hacen, identifique los elementos que experimentan cambios en el número de oxidación.

a) $PBr_3(l) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(ac) + 3\,HBr(ac)$

b) $NaI(ac) + 3\,HOCl(ac) \longrightarrow NaIO_3(ac) + 3\,HCl(ac)$

c) $3\,SO_2(g) + 2\,HNO_3(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,H_2SO_4(ac) + 2\,NO(g)$

d) $2\,H_2SO_4(ac) + 2\,NaBr(s) \longrightarrow Br_2(l) + SO_2(g) + Na_2SO_4(ac) + 2\,H_2O(l)$

BALANCEO DE REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN (sección 20.2)

20.19 A 900 °C el vapor de tetracloruro de titanio reacciona con magnesio metálico fundido para formar titanio metálico sólido y cloruro de magnesio fundido. ***a***) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. ***b***) ¿Qué sustancia se oxida y cuál se reduce? ***c***) ¿Cuál sustancia es el reductor y cuál es el oxidante?

20.20 La hidracina (N_2H_4) y el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) forman una mezcla autoexplosiva que se ha utilizado como un propulsor de cohetes. Los productos de la reacción son N_2 y H_2O. ***a***) Escriba una ecuación química balanceada para esta reacción. ***b***) ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce? ***c***) ¿Cuál sustancia actúa como agente reductor y cuál como agente oxidante?

20.21 Complete y balancee las siguientes semirreacciones. En cada caso, indique si la semirreacción es una oxidación o una reducción.

a) $Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Sn^{4+}(ac)$ (solución ácida)

b) $TiO_2(s) \longrightarrow Ti^{2+}(ac)$ (solución ácida)

c) $ClO_3^-(ac) \longrightarrow Cl^-(ac)$ (solución ácida)

d) $N_2(g) \longrightarrow NH_4^+(ac)$ (solución ácida)

e) $OH^-(ac) \longrightarrow O_2(g)$ (solución básica)

f) $SO_3^{2-}(ac) \longrightarrow SO_4^{2-}(ac)$ (solución básica)

g) $N_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$ (solución básica)

20.22 Complete y balancee las siguientes semirreacciones. En cada caso, indique si la semirreacción es una oxidación o una reducción.

a) $Mo^{3+}(ac) \longrightarrow Mo(s)$ (solución ácida)

b) $H_2SO_3(ac) \longrightarrow SO_4^{2-}(ac)$ (solución ácida)

c) $NO_3^-(ac) \longrightarrow NO(g)$ (solución ácida)

d) $O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ (solución ácida)

e) $O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ (solución básica)

f) $Mn^{2+}(ac) \longrightarrow MnO_2(s)$ (solución básica)

g) $Cr(OH)_3(s) \longrightarrow CrO_4^{2-}(ac)$ (solución básica)

20.23 Complete y balancee las siguientes ecuaciones e identifique los agentes oxidante y reductor:

a) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + I^-(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + IO_3^-(ac)$ (solución ácida)

b) $MnO_4^-(ac) + CH_3OH(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + HCO_2H(ac)$ (solución ácida)

c) $I_2(s) + OCl^-(ac) \longrightarrow IO_3^-(ac) + Cl^-(ac)$ (solución ácida)

d) $As_2O_3(s) + NO_3^-(ac) \longrightarrow H_3AsO_4(ac) + N_2O_3(ac)$ (solución ácida)

e) $MnO_4^-(ac) + Br^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + BrO_3^-(ac)$ (solución básica)

f) $Pb(OH)_4^{2-}(ac) + ClO^-(ac) \longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(ac)$ (solución básica)

20.24 Complete y balancee las siguientes ecuaciones e identifique los agentes oxidante y reductor. (Recuerde que los átomos de O en el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, tienen un estado de oxidación atípico).

a) $NO_2^-(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + NO_3^-(ac)$ (solución ácida)

b) $S(s) + HNO_3(ac) \longrightarrow H_2SO_3(ac) + N_2O(g)$ (solución ácida)

c) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + CH_3OH(ac) \longrightarrow HCO_2H(ac) + Cr^{3+}(ac)$ (solución ácida)

d) $BrO_3^-(ac) + N_2H_4(g) \longrightarrow Br^-(ac) + N_2(g)$ (solución ácida)

e) $NO_2^-(ac) + Al(s) \longrightarrow NH_4^+(ac) + AlO_2^-(ac)$ (solución básica)

f) $H_2O_2(ac) + ClO_2(ac) \longrightarrow ClO_2^-(ac) + O_2(g)$ (solución básica)

CELDAS VOLTAICAS (sección 20.3)

20.25 ***a***) ¿Cuáles son las similitudes y las diferencias entre la figura 20.3 y la figura 20.4? ***b***) ¿Por qué los iones Na^+ son atraídos hacia la semicelda del cátodo cuando funciona la celda voltaica que aparece en la figura 20.5?

20.26 ***a***) ¿Cuál es la función del disco de vidrio poroso que aparece en la figura 20.4? ***b***) ¿Por qué los iones migran hacia la semicelda del ánodo al funcionar la celda voltaica mostrada en la figura 20.5?

20.27 Se construye una celda voltaica similar a la que aparece en la figura 20.5. Una semicelda consta de una tira de plata colocada en una disolución de $AgNO_3$, y la otra tiene una tira de hierro colocada en una disolución de $FeCl_2$. La reacción general de la celda es

$$Fe(s) + 2\,Ag^+(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

a) ¿Qué sustancia se oxida y cuál se reduce? ***b***) Escriba las semirreacciones que ocurren en las dos semiceldas de los electrodos. ***c***) ¿Cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo? ***d***) Indique los signos de los electrodos. ***e***) ¿Fluyen los electrones del electrodo de plata hacia el electrodo de hierro, o viceversa? ***f***) ¿En qué direcciones migran los cationes y los aniones a través de la disolución?

20.28 Se construye una celda voltaica similar a la que se muestra en la figura 20.5. Una semicelda consta de una tira de aluminio colocada en una disolución de $Al(NO_3)_3$, y la otra tiene una tira de níquel colocada en una disolución de $NiSO_4$. La reacción de celda general es

$$2\,Al(s) + 3\,Ni^{2+}(ac) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 3\,Ni(s)$$

a) ¿Qué sustancia se oxida y cuál se reduce? ***b)*** Escriba las semirreacciones que ocurren en las dos semiceldas de los electrodos. ***c)*** ¿Cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo? ***d)*** Indique los signos de los electrodos. ***e)*** ¿Los electrones fluyen del electrodo de aluminio hacia el electrodo de níquel, o desde el níquel hacia el aluminio? ***f)*** ¿En qué direcciones migran tanto los aniones como los cationes a través de la disolución? Suponga que el Al no está recubierto con su óxido.

POTENCIALES DE CELDA EN CONDICIONES ESTÁNDAR (sección 20.4)

20.29 ***a)*** ¿Qué significa el término *fuerza electromotriz*? ***b)*** ¿Cuál es la definición del término *volt*? ***c)*** ¿Qué significa el término *potencial de celda*?

20.30 ***a)*** ¿Cuál electrodo de una celda voltaica, el cátodo o el ánodo, corresponde a una energía potencial mayor para los electrones? ***b)*** ¿Cuáles son las unidades del potencial eléctrico? ¿Cómo se relaciona esta unidad con la energía expresada en joules? ***c)*** ¿Qué hay de especial respecto al potencial *estándar* de celda?

20.31 ***a)*** Escriba la semirreacción que ocurre en un electrodo de hidrógeno en una disolución ácida acuosa cuando actúa como el cátodo de una celda voltaica. ***b)*** ¿Cuál es el *estándar* respecto al electrodo estándar de hidrógeno? ***c)*** ¿Cuál es la función de la laminilla de platino en un electrodo estándar de hidrógeno?

20.32 ***a)*** Escriba una semirreacción que ocurre en un electrodo de hidrógeno en una disolución ácida acuosa cuando actúa como el ánodo de una celda voltaica. ***b)*** El electrodo de platino en un electrodo estándar de hidrógeno está especialmente preparado para tener un área superficial grande. ¿Por qué es esto tan importante? ***c)*** Esquematice el electrodo estándar de hidrógeno.

20.33 ***a)*** ¿Qué es un *potencial estándar de reducción*? ***b)*** ¿Cuál es el potencial estándar de reducción de un electrodo estándar de hidrógeno?

20.34 ***a)*** ¿Por qué es imposible medir el potencial estándar de reducción de una semirreacción individual? ***b)*** Describa la manera en que es posible determinar el potencial estándar de reducción de una semirreacción.

20.35 Una celda voltaica que utiliza la reacción

$$Tl^{3+}(ac) + 2\,Cr^{2+}(ac) \longrightarrow Tl^{+}(ac) + 2\,Cr^{3+}(ac)$$

tiene un potencial estándar de celda medido de +1.19 V. ***a)*** Escriba las dos semirreacciones. ***b)*** Mediante los datos del apéndice E, determine para la reducción de $Tl^{3+}(ac)$ a $Tl^{+}(ac)$. ***c)*** Esquematice la celda voltaica, señale el ánodo y el cátodo e indique la dirección del flujo de electrones.

20.36 Una celda voltaica que utiliza la reacción

$$PdCl_4^{2-}(ac) + Cd(s) \longrightarrow Pd(s) + 4\,Cl^{-}(ac) + Cd^{2+}(ac)$$

tiene un potencial estándar de celda medido de +1.03 V. ***a)*** Escriba las dos semirreacciones. ***b)*** Con los datos del apéndice E, determine E°_{red} para la reacción implicando a Pd. ***c)*** Esquematice la celda voltaica, indique el ánodo y el cátodo y la dirección del flujo de electrones.

20.37 Con los potenciales estándar de reducción (apéndice E), calcule la fem estándar para cada una de las siguientes reacciones:

a) $Cl_2(g) + 2\,I^{-}(ac) \longrightarrow 2\,Cl^{-}(ac) + I_2(s)$

b) $Ni(s) + 2\,Ce^{4+}(ac) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,Ce^{3+}(ac)$

c) $Fe(s) + 2\,Fe^{3+}(ac) \longrightarrow 3\,Fe^{2+}(ac)$

d) $2\,NO_3^{-}(ac) + 8\,H^{+}(ac) + 3\,Cu(s) \longrightarrow 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l) + 3\,Cu^{2+}(ac)$

20.38 Con los datos del apéndice E, calcule la fem estándar de cada una de las siguientes reacciones:

a) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,H^{+}(ac) + 2\,F^{-}(ac)$

b) $Cu^{2+}(ac) + Ca(s) \longrightarrow Cu(s) + Ca^{2+}(ac)$

c) $3\,Fe^{2+}(ac) \longrightarrow Fe(s) + 2\,Fe^{3+}(ac)$

d) $2\,ClO_3^{-}(ac) + 10\,Br^{-}(ac) + 12\,H^{+}(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 5\,Br_2(l) + 6\,H_2O(l)$

20.39 En el apéndice E aparecen los potenciales estándar de reducción de las siguientes semirreacciones:

$$Ag^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Ag(s)$$
$$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Cu(s)$$
$$Ni^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Ni(s)$$
$$Cr^{3+}(ac) + 3\,e^{-} \longrightarrow Cr(s)$$

a) Determine qué combinación de estas reacciones de semicelda origina la reacción de celda con el potencial de celda más positivo y calcule este valor. ***b)*** Determine qué combinación de estas reacciones de semicelda conduce a la reacción de celda con el potencial de celda menos positivo y calcule el valor.

20.40 Dadas las siguientes semirreacciones y los potenciales estándar de reducción asociados:

$$AuBr_4^{-}(ac) + 3\,e^{-} \longrightarrow Au(s) + 4\,Br^{-}(ac) \qquad E^\circ_{red} = -0.858\,V$$
$$Eu^{3+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Eu^{2+}(ac) \qquad E^\circ_{red} = -0.43\,V$$
$$IO^{-}(ac) + H_2O(l) + 2\,e^{-} \longrightarrow I^{-}(ac) + 2\,OH^{-}(ac) \qquad E^\circ_{red} = +0.49\,V$$

a) Escriba la ecuación para la combinación de estas reacciones de semicelda que originan la fem de celda positiva más grande y calcule su valor. ***b)*** Escriba la ecuación para la combinación de las reacciones de semicelda que originan la fem de celda positiva más pequeña y calcule su valor.

20.41 Una disolución de $Cu(NO_3)_2$ 1 *M* se coloca en un vaso de precipitados con una tira de metal Cu. Una disolución de $SnSO_4$ 1 *M* se coloca en un segundo vaso con una tira de metal Sn. Se coloca un puente salino entre los dos vasos y, mediante alambres, se conectan los dos electrodos metálicos a un voltímetro. ***a)*** ¿Cuál electrodo actúa como el ánodo y cuál como el cátodo? ***b)*** ¿Cuál electrodo gana masa y cuál pierde masa al realizarse la reacción de celda? ***c)*** Escriba la ecuación para la reacción de celda general. ***d)*** ¿Cuál es la fem generada por la celda en condiciones estándar?

20.42 Una celda voltaica consta de una tira de cadmio metálico en una disolución de $Cd(NO_3)_2$ en un vaso de precipitados, y en el otro vaso se sumerge un electrodo de platino en una disolución de NaCl con Cl_2 gaseoso burbujeando alrededor del electrodo. Un puente salino conecta los dos vasos. ***a)*** ¿Cuál electrodo actúa como el ánodo y cuál como el cátodo? ***b)*** ¿El electrodo de Cd gana o pierde masa al realizarse la reacción de celda? ***c)*** Escriba la ecuación para la reacción de celda general. ***d)*** ¿Cuál es la fem generada por la celda en condiciones estándar?

PODER DE LOS AGENTES OXIDANTE Y REDUCTOR (sección 20.4)

20.43 Utilice los datos del apéndice E para elegir, de cada uno de los siguientes pares de sustancias, el que sea el agente reductor más poderoso:

a) $Fe(s)$ o $Mg(s)$

b) $Ca(s)$ o $Al(s)$

c) H_2(*g*, disolución ácida) o $H_2S(g)$

d) $BrO_3^-(ac)$ o $IO_3^-(ac)$

20.44 Utilice los datos del apéndice E para elegir, de cada uno de los siguientes pares de sustancias, el que tiene el agente oxidante más poderoso:

a) $Cl_2(g)$ o $Br_2(l)$

b) $Zn^{2+}(ac)$ o $Cd^{2+}(ac)$

c) $Cl^-(ac)$ o $ClO_3^-(ac)$

d) $H_2O_2(ac)$ u $O_3(g)$

20.45 Con base en los datos del apéndice E, determine si cada una de las siguientes sustancias es más probable que funcione como un oxidante o un reductor: ***a***) $Cl_2(g)$, ***b***) MnO_4^-(*ac*, disolución ácida), ***c***) $Ba(s)$, ***d***) $Zn(s)$.

20.46 ¿Cada una de las siguientes sustancias podría funcionar como un oxidante o un reductor?: ***a***) $Ce^{3+}(ac)$, ***b***) $Ca(s)$, ***c***) $ClO_3^-(ac)$, ***d***) $N_2O_5(g)$.

20.47 ***a***) Suponiendo condiciones estándar, clasifique las siguientes sustancias en orden de poder creciente como agentes oxidantes en una disolución ácida: $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2, Cu^{2+}, Cl_2, O_2. ***b***) Clasifique las siguientes sustancias en orden de poder creciente como agentes reductores en una disolución ácida: Zn, I^-, Sn^{2+}, H_2O_2, Al.

20.48 De acuerdo con los datos del apéndice E, ***a***) ¿cuál de las siguientes sustancias es el agente oxidante más poderoso y cuál es el menos poderoso en una disolución ácida: Br_2, H_2O_2, Zn, $Cr_2O_7^{2-}$? ***b***) ¿Cuál de las siguientes sustancias es el agente reductor más poderoso y cuál es el menos poderoso en una disolución ácida: F^-, Zn, $N_2H_5^+$, I_2, NO?

20.49 El potencial estándar de reducción para la reducción de $Eu^{3+}(ac)$ a $Eu^{2+}(ac)$ es de −0.43 V. Con base en el apéndice E, ¿cuál de las siguientes sustancias es capaz de reducir $Eu^{3+}(ac)$ a $Eu^{2+}(ac)$ en condiciones estándar: Al, Co, H_2O_2, $N_2H_5^+$, $H_2C_2O_4$?

20.50 El potencial estándar de reducción para la reducción de $RuO_4^-(ac)$ a $RuO_4^{2-}(ac)$ es de +0.59 V. Con base en el apéndice E, ¿cuál de las siguientes sustancias puede oxidar $RuO_4^{2-}(ac)$ a $RuO_4^-(ac)$ en condiciones estándar: $Br_2(l)$, $BrO_3^-(ac)$, $Mn^{2+}(ac)$, $O_2(g)$, $Sn^{2+}(ac)$?

ENERGÍA LIBRE Y REACCIONES RÉDOX (sección 20.5)

20.51 Dadas las siguientes semirreacciones de reducción:

$$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac) \qquad E^\circ_{red} = +0.77\ V$$

$$S_2O_6^{2-}(ac) + 4\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2SO_3(ac) \qquad E^\circ_{red} = +0.60\ V$$

$$N_2O(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow N_2(g) + H_2O(l) \qquad E^\circ_{red} = -1.77\ V$$

$$VO_2^+(ac) + 2\,H^+(ac) + e^- \longrightarrow VO^{2+} + H_2O(l) \qquad E^\circ_{red} = +1.00\ V$$

a) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la oxidación de $Fe^{2+}(ac)$ por $S_2O_6^{2-}(ac)$, por $N_2O(ac)$ y por $VO_2^+(ac)$. ***b***) Calcule ΔG° para cada reacción a 298 K. ***c***) Calcule la constante de equilibrio *K* para cada reacción a 298 K.

20.52 Para cada una de las siguientes reacciones, escriba una ecuación balanceada, calcule la fem estándar, calcule ΔG° a 298 K y calcule la constante de equilibrio *K* a 298 K. ***a***) El ion yoduro acuoso se oxida a $I_2(s)$ mediante $Hg_2^{2+}(ac)$. ***b***) En una disolución ácida, el ion cobre(I) se oxida a cobre(II) por el ion nitrato. ***c***) En una disolución básica, el $Cr(OH)_3(s)$ se oxida a $CrO_4^{2-}(ac)$ por medio de $ClO^-(ac)$.

20.53 Si la constante de equilibrio de una reacción rédox de dos electrones a 298 K es 1.5×10^{-4}, calcule los correspondientes ΔG° y E°_{red}.

20.54 Si la constante de equilibrio de una reacción rédox de un electrón a 298 K es 8.7×10^4, calcule los correspondientes ΔG° y E°_{red}.

20.55 Utilice los potenciales estándar de reducción que se presentan en el apéndice E para calcular la constante de equilibrio de cada una de las siguientes reacciones a 298 K:

a) $Fe(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + Ni(s)$

b) $Co(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Co^{2+}(ac) + H_2(g)$

c) $10\,Br^-(ac) + 2\,MnO_4^-(ac) + 16\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(ac) + 8\,H_2O(l) + 5\,Br_2(l)$

20.56 Utilizando los potenciales estándar de reducción que aparecen en el apéndice E, calcule la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones a 298 K:

a) $Cu(s) + 2\,Ag^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$

b) $3\,Ce^{4+}(ac) + Bi(s) + H_2O(l) \longrightarrow 3\,Ce^{3+}(ac) + BiO^+(ac) + 2\,H^+(ac)$

c) $N_2H_5^+(ac) + 4\,Fe(CN)_6^{3-}(ac) \longrightarrow N_2(g) + 5\,H^+(ac) + 4\,Fe(CN)_6^{4-}(ac)$

20.57 Una celda tiene un potencial estándar de celda de +0.177 V a 298 K. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio para la reacción ***a***) si $n = 1$? ***b***) si $n = 2$? ***c***) si $n = 3$?

20.58 A 298 K una reacción de celda tiene un potencial estándar de celda de +0.17 V. La constante de equilibrio de la reacción de celda es 5.5×10^5. ¿Cuál es el valor de *n* para la reacción?

20.59 Una celda voltaica se basa en la reacción

$$Sn(s) + I_2(s) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + 2\,I^-(ac)$$

En condiciones estándar, ¿cuál es el máximo trabajo eléctrico, en joules, que la celda puede lograr si se consumen 75.0 g de Sn?

20.60 Considere la celda voltaica ilustrada en la figura 20.5, la cual se basa en la reacción de celda

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

En condiciones estándar, ¿cuál es el máximo trabajo eléctrico, en joules, que la celda puede lograr si se forman 50.0 g de cobre?

FEM DE CELDAS EN CONDICIONES NO ESTÁNDAR (sección 20.6)

20.61 ***a)*** ¿En qué circunstancias es aplicable la ecuación de Nernst? ***b)*** ¿Cuál es el valor numérico del cociente de reacción, Q, en condiciones estándar? ***c)*** ¿Qué ocurre con la fem de una celda si aumentan las concentraciones de los reactivos?

20.62 ***a)*** Se construye una celda voltaica con todos los reactivos y productos en sus estados estándar. ¿Esta condición se mantendrá cuando la celda funcione? Explique su respuesta. ***b)*** ¿La ecuación de Nernst se puede utilizar a temperaturas distintas a la ambiente? Explique su respuesta. ***c)*** ¿Qué ocurre con la fem de una celda si aumentan las concentraciones de los productos?

20.63 ¿Cuál es el efecto sobre la fem de la celda que se muestra en la figura 20.9, la cual tiene la reacción general $Zn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$, para uno de los siguientes cambios? ***a)*** La presión del H_2 gaseoso aumenta en el compartimento del cátodo. ***b)*** Se agrega nitrato de zinc al compartimento del ánodo. ***c)*** Se agrega hidróxido de sodio al compartimento del cátodo, con lo que disminuye $[H^+]$. ***d)*** Se duplica el área superficial del ánodo.

20.64 Una celda voltaica utiliza la siguiente reacción:

$$Al(s) + 3\,Ag^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3\,Ag(s)$$

¿Cuál es el efecto sobre la fem de la celda de cada uno de los siguientes cambios? ***a)*** Se agrega agua a la semicelda del ánodo diluyendo la disolución. ***b)*** Aumenta el tamaño del electrodo de aluminio. ***c)*** Se agrega una disolución de $AgNO_3$ a la semicelda del cátodo, lo que aumenta la cantidad de Ag^+ pero no cambia su concentración. ***d)*** Se agrega HCl a la disolución de $AgNO_3$, precipitando algo de Ag^+ como AgCl.

20.65 Se construye una celda voltaica que utiliza la siguiente reacción y funciona a 298 K:

$$Zn(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Ni(s)$$

a) ¿Cuál es la fem de esta celda en condiciones estándar? ***b)*** ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[Ni^{2+}] = 3.00\,M$ y $[Zn^{2+}] = 0.100\,M$? ***c)*** ¿Cuál es la fem de la celda cuando $[Ni^{2+}] = 0.200\,M$ y $[Zn^{2+}] = 0.900\,M$?

20.66 Una celda voltaica utiliza la siguiente reacción y funciona a 298 K:

$$3\,Ce^{4+}(ac) + Cr(s) \longrightarrow 3\,Ce^{3+}(ac) + Cr^{3+}(ac)$$

a) ¿Cuál es la fem de esta celda en condiciones estándar? ***b)*** ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[Ce^{4+}] = 3.0\,M$, $[Ce^{3+}] = 0.10\,M$ y $[Cr^{3+}] = 0.010\,M$? ***c)*** ¿Cuál es la fem de la celda cuando $[Ce^{4+}] = 0.010\,M$, $[Ce^{3+}] = 2.0\,M$ y $[Cr^{3+}] = 1.5\,M$?

20.67 Una celda voltaica utiliza la siguiente reacción:

$$4\,Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

a) ¿Cuál es la fem de esta celda en condiciones estándar? ***b)*** ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[Fe^{2+}] = 1.3\,M$, $[Fe^{3+}] = 0.010\,M$, $P_{O_2} = 0.50$ atm y el pH de la disolución en la semicelda del cátodo es 3.50?

20.68 Una celda voltaica utiliza la siguiente reacción:

$$2\,Fe^{3+}(ac) + H_2(g) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(ac) + 2\,H^+(ac)$$

a) ¿Cuál es la fem de esta celda en condiciones estándar? ***b)*** ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[Fe^{3+}] = 3.50\,M$, $P_{H_2} = 0.95$ atm, $[Fe^{2+}] = 0.0010\,M$ y el pH en ambas semiceldas es 4.00?

20.69 Se construye una celda voltaica con dos electrodos $Zn^{2+}-Zn$. Los dos compartimentos de celda tienen una $[Zn^{2+}] = 1.8\,M$ y $[Zn^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2}\,M$, respectivamente. ***a)*** ¿Cuál electrodo es el ánodo de la celda? ***b)*** ¿Cuál es la fem estándar de la celda? ***c)*** ¿Cuál es la fem de la celda para las concentraciones dadas? ***d)*** Para cada electrodo prediga si $[Zn^{2+}]$ aumentará, disminuirá o permanecerá igual a medida que funcione la celda.

20.70 Se construye una celda con dos electrodos plata-cloruro de plata, cada uno de los cuales se basa en la siguiente semirreacción:

$$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$$

Los dos compartimentos de la celda tienen $[Cl^-] = 0.0150\,M$ y $[Cl^-] = 2.55\,M$, respectivamente. ***a)*** ¿Cuál electrodo es el cátodo de la celda? ***b)*** ¿Cuál es la fem estándar de la celda? ***c)*** ¿Cuál es la fem de la celda para las concentraciones dadas? ***d)*** Para cada electrodo, prediga si $[Cl^-]$ aumentará, disminuirá o permanecerá igual cuando funcione la celda.

20.71 La celda de la figura 20.9 podría utilizarse para proporcionar una medida del pH en la semicelda del cátodo. Calcule el pH de la disolución en la semicelda del cátodo si la fem de la celda a 298 K resulta ser +0.684 V cuando $[Zn^{2+}] = 0.30\,M$ y $P_{H_2} = 0.90$ atm.

20.72 Se construye una celda voltaica que se basa en la siguiente reacción:

$$Sn^{2+}(ac) + Pb(s) \longrightarrow Sn(s) + Pb^{2+}(ac)$$

a) Si la concentración del Sn^{2+} en la semicelda del cátodo es 1.00 M y la celda genera una fem de +0.22 V, ¿cuál es la concentración del Pb^{2+} en la semicelda del ánodo? ***b)*** Si la semicelda del ánodo contiene $[SO_4{}^{2-}] = 1.00\,M$ en equilibrio con $PbSO_4(s)$, ¿cuál es la K_{ps} del $PbSO_4$?

BATERÍAS Y CELDAS DE COMBUSTIBLE (sección 20.7)

20.73 ***a)*** ¿Qué ocurre con la fem de una batería cuando se utiliza? ¿Por qué ocurre esto? ***b)*** Las baterías alcalinas de tamaño AA y D son baterías de 1.5 V que se basan en las mismas reacciones de electrodo. ¿Cuál es la principal diferencia entre las dos? ¿Qué característica de rendimiento se ve más afectada por esta diferencia?

20.74 ***a)*** Sugiera una explicación de por qué se necesita agua líquida en una batería alcalina. ***b)*** ¿Cuál es la ventaja de utilizar reactivos altamente concentrados o sólidos en una celda voltaica?

20.75 Durante un periodo de descarga de una batería de plomo y ácido, 402 g de Pb del ánodo se convierten en $PbSO_4(s)$. ***a)*** ¿Qué masa de $PbO_2(s)$ se reduce en el cátodo durante este mismo periodo? ***b)*** ¿Cuántos coulombs de carga eléctrica se transfieren del Pb al PbO_2?

20.76 Durante la descarga de una batería alcalina, 4.50 g de Zn se consumen en el ánodo de la batería. ***a)*** ¿Qué masa de MnO_2 se reduce en el cátodo durante esta descarga? ***b)*** ¿Cuántos coulombs de carga eléctrica se transfieren del Zn al MnO_2?

20.77 Los marcapasos cardiacos con frecuencia funcionan con baterías de "botón" de litio-cromato de plata. La reacción de celda general es:

$$2\,Li(s) + Ag_2CrO_4(s) \longrightarrow Li_2CrO_4(s) + 2\,Ag(s)$$

a) El litio metálico es el reactivo de uno de los electrodos de la batería. ¿Corresponde al ánodo o al cátodo? ***b)*** Del apéndice E, elija las dos semirreacciones que *más se aproximen* a las reacciones que ocurren en la batería. ¿Qué fem estándar generaría una celda voltaica que se basara en estas semirreacciones? ***c)*** La

batería genera una fem de +3.5 V. ¿Qué tan cercano es este valor al que calculó en el inciso *b*)? ***d***) Calcule la fem que se generaría a la temperatura corporal, 37 °C. ¿Cómo se compara esta con la fem que calculó en el inciso *b*)?

20.78 Las baterías de celdas secas de óxido de mercurio se utilizan con frecuencia donde se necesita una alta densidad de energía, como en los relojes y las cámaras. Las dos semirreacciones que ocurren en la batería son

$$HgO(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Hg(l) + 2\,OH^-(ac)$$
$$Zn(s) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\,e^-$$

a) Escriba la reacción de celda general. ***b***) El valor de E°_{red} para la reacción del cátodo es +0.098 V. El potencial de celda general es +1.35 V. Suponiendo que ambas semiceldas operan en condiciones estándar, ¿cuál es el potencial estándar de reducción para la reacción del ánodo? ***c***) ¿Por qué el potencial de la reacción del ánodo es diferente del que se esperaría si la reacción ocurriera en un medio ácido?

20.79 ***a***) Suponga que una batería alcalina se fabricó con cadmio metálico en lugar de zinc. ¿Qué efecto tendría esto sobre la fem de la celda? ***b***) ¿Qué ventaja ambiental se generaría con el uso de baterías de níquel y un hidruro metálico sobre las baterías níquel-cadmio?

20.80 ***a***) Las baterías no recargables de litio utilizadas en la fotografía utilizan litio metálico como ánodo. ¿Qué ventajas podrían obtenerse si se utilizara litio en lugar de zinc, cadmio, plomo o níquel? ***b***) Las baterías recargables de ion litio no utilizan litio metálico como material del electrodo. Sin embargo, aún tienen una ventaja importante sobre las baterías basadas en níquel. Sugiera una explicación.

20.81 La celda de combustible hidrógeno-oxígeno tiene una fem estándar de 1.23 V. ¿Qué ventajas y desventajas existen en el uso de este dispositivo como una fuente de energía en comparación con una batería alcalina de 1.55 V?

20.82 ***a***) ¿Cuál es la diferencia entre una batería y una celda de combustible? ***b***) ¿El "combustible" de una celda de combustible puede ser un sólido? Explique su respuesta.

CORROSIÓN (sección 20.8)

20.83 ***a***) Escriba las reacciones del ánodo y cátodo que ocasionan la corrosión del hierro metálico a hierro(II) acuoso. ***b***) Escriba las semirreacciones balanceadas implicadas en la oxidación del aire del $Fe^{2+}(ac)$ a $Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$.

20.84 ***a***) Con base en los potenciales estándar de reducción, ¿esperaría que el cobre metálico se oxidara en condiciones estándar en presencia de iones de oxígeno e hidrógeno? ***b***) Cuando se restauró la estatua de La Libertad se colocaron separadores de teflón entre la estructura de hierro y el cobre metálico de la superficie de la estatua. ¿Qué función desempeñan estos separadores?

20.85 ***a***) El magnesio metálico se utiliza como ánodo de sacrificio para proteger de la corrosión a las tuberías subterráneas. ¿Por qué nos referimos al magnesio como "ánodo de sacrificio"? ***b***) Consulte el apéndice E y sugiera con qué material podrían fabricarse las tuberías subterráneas para que el magnesio fuera un ánodo de sacrificio útil.

20.86 En un objeto de hierro se deposita una capa de cobalto para protegerlo de la corrosión. ¿El cobalto protege al hierro mediante una protección catódica? Explique su respuesta.

20.87 El manual de un plomero indica que una tubería de latón no debe conectarse directamente con tuberías de acero galvanizado, debido a que las reacciones electroquímicas entre los dos metales ocasionarán corrosión. El manual recomienda utilizar una junta aislada para conectarlas. El latón es una mezcla de cobre y zinc. ¿Qué reacciones espontáneas rédox podrían ocasionar la corrosión? Justifique su respuesta con cálculos de fem estándar.

20.88 El manual de un plomero indica que una tubería de cobre no debe conectarse directamente con una tubería de acero, debido a que las reacciones electroquímicas entre los dos metales ocasionarán corrosión. El manual recomienda utilizar una junta aislada para conectarlas. ¿Qué reacciones rédox espontáneas podrían ocasionar la corrosión? Justifique su respuesta con cálculos de fem estándar.

ELECTRÓLISIS (sección 20.9)

20.89 ***a***) ¿Qué es la *electrólisis*? ***b***) ¿Las reacciones de electrólisis son termodinámicamente espontáneas? Explique su respuesta. ***c***) ¿Qué proceso ocurre en el ánodo durante la electrólisis de NaCl fundido? ***d***) ¿Por qué no se obtiene sodio metálico cuando una disolución acuosa de NaCl experimenta electrólisis?

20.90 ***a***) ¿Qué es una *celda electrolítica*? ***b***) La terminal negativa de una fuente de voltaje se conecta a un electrodo de una celda electrolítica. ¿El electrodo es el ánodo o el cátodo de la celda? Explique. ***c***) La electrólisis del agua con frecuencia se realiza agregando una pequeña cantidad de ácido sulfúrico. ¿Cuál es la función del ácido sulfúrico? ***d***) ¿Por qué los metales activos, como el Al, se obtienen mediante electrólisis empleando sales fundidas en lugar de disoluciones acuosas?

20.91 ***a***) La electrólisis de una disolución de $Cr^{3+}(ac)$ se realiza utilizando una corriente de 7.60 A. ¿Qué masa de Cr(*s*) se habrá depositado después de 2.00 días? ***b***) ¿Qué amperaje se necesita para que se depositen 0.250 moles de Cr a partir de una disolución de Cr^{3+} en un periodo de 8.00 h?

20.92 Es posible obtener magnesio metálico por medio de la electrólisis de $MgCl_2$ fundido. ***a***) ¿Qué masa de Mg se forma al pasar una corriente de 4.55 A a través de $MgCl_2$ fundido durante 4.50 días? ***b***) ¿Cuántos minutos se necesitan para que se depositen 25.00 g de Mg a partir de $MgCl_2$ fundido, utilizando una corriente de 3.50 A?

20.93 ***a***) Calcule la masa de Li que se forma por la electrólisis de LiCl fundido por medio de una corriente de 7.5×10^4 A que fluye por un periodo de 24 h. Suponga que la celda electrolítica es 85% eficiente. ***b***) ¿Cuál es el voltaje mínimo requerido para impulsar la reacción?

20.94 El calcio elemental se produce por la electrólisis de $CaCl_2$ fundido. ***a***) ¿Qué masa de calcio se produce mediante este proceso si se aplica una corriente de 7.5×10^3 A durante 48 h? Suponga que la celda electrolítica tiene una eficiencia de 68%. ***b***) ¿Cuál es el voltaje mínimo necesario para provocar la electrólisis?

20.95 El oro metálico se colecta bajo el ánodo cuando el metal cobre crudo se refina mediante electrólisis. Explique este comportamiento.

20.96 El cobre crudo sujeto a electrorrefinación contiene telurio como una impureza. El potencial estándar de reducción entre el telurio y su estado de oxidación común más bajo, Te^{4+}, es

$$Te^{4+}(ac) + 4\,e^- \longrightarrow Te(s) \quad E^\circ_{red} = 0.57\ V$$

A partir de esta información, describa el destino probable de las impurezas de telurio durante la electrorrefinación. ¿Las impurezas caen al fondo del baño de refinación, inalteradas, conforme el cobre se oxida, o pasan a la disolución? Si van a la disolución, ¿se depositan sobre el cátodo?

EJERCICIOS ADICIONALES

20.97 Una reacción de *desproporcionación*, o *dismutación*, es una reacción de oxidación-reducción en la que la misma sustancia se oxida y se reduce. Complete y balancee las siguientes reacciones de desproporcionación:

a) $Ni^{+}(ac) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + Ni(s)$ (solución ácida)

b) $MnO_4^{2-}(ac) \longrightarrow MnO_4^{-}(ac) + MnO_2(s)$ (solución ácida)

c) $H_2SO_3(ac) \longrightarrow S(s) + HSO_4^{-}(ac)$ (solución ácida)

d) $Cl_2(ac) \longrightarrow Cl^{-}(ac) + ClO^{-}(ac)$ (solución básica)

20.98 Esta reacción de oxidación-reducción en disolución ácida es espontánea:

$$5\,Fe^{2+}(ac) + MnO_4^{-}(ac) + 8\,H^{+}(ac) \longrightarrow 5\,Fe^{3+}(ac) + Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$$

Una disolución que contiene $KMnO_4$ y H_2SO_4 se vierte en un vaso de precipitados y una disolución de $FeSO_4$ se vierte en otro. Se utiliza un puente salino para unir los vasos. En cada disolución se coloca una laminilla de platino y un alambre que pasa a través de un voltímetro conecta las dos disoluciones. ***a)*** Esquematice la celda, indicando el ánodo y el cátodo, la dirección del movimiento de los electrones a través del circuito externo y la dirección de la migración de los iones a través de las disoluciones. ***b)*** Esquematice el proceso que ocurre en el nivel atómico en la superficie del ánodo. ***c)*** Calcule la fem de la celda en condiciones estándar. ***d)*** Calcule la fem de la celda a 298 K cuando las concentraciones son las siguientes: pH = 0.0, $[Fe^{2+}] = 0.10\,M$, $[MnO_4^{-}] = 1.50\,M$, $[Fe^{3+}] = 2.5 \times 10^{-4}\,M$, $[Mn^{2+}] = 0.001\,M$.

20.99 Una forma abreviada común para representar una celda voltaica es presentar sus componentes de la siguiente forma:

ánodo| disolución en el ánodo‖ disolución en el cátodo|cátodo

Una doble línea vertical representa un puente salino o una barrera porosa. Una sola línea vertical representa un cambio en fase, por ejemplo de sólido a disolución. ***a)*** Escriba las semirreacciones y la reacción de celda general representada por $Fe|Fe^{2+}\|Ag^{+}|Ag$; esquematice la celda. ***b)*** Escriba las semirreacciones y la reacción de celda general representada por $Zn|Zn^{2+}\|H^{+}|H_2$; esquematice la celda. ***c)*** Utilizando la notación que se acaba de describir, represente una celda basada en la siguiente reacción:

$$ClO_3^{-}(ac) + 3\,Cu(s) + 6\,H^{+}(ac) \longrightarrow Cl^{-}(ac) + 3\,Cu^{2+}(ac) + 3\,H_2O(l)$$

El Pt se emplea como un electrodo inerte en contacto con el ClO_3^{-} y el Cl^{-}. Esquematice la celda.

20.100 Prediga si las siguientes reacciones serán espontáneas en disolución ácida en condiciones estándar: ***a)*** la oxidación de Sn a Sn^{2+} mediante I_2 (para formar I^{-}), ***b)*** la reducción del Ni^{2+} a Ni mediante I^{-} (para formar I_2), ***c)*** la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} mediante H_2O_2, ***d)*** la reducción del Cu^{2+} a Cu mediante Sn^{2+} (para formar Sn^{4+}).

[20.101] El oro existe en dos estados de oxidación positivos comunes, +1 y +3. Los potenciales estándar de reducción de estos estados de oxidación son

$$Au^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Au(s) \quad E^{\circ}_{red} = +1.69\ V$$
$$Au^{3+}(ac) + 3\,e^{-} \longrightarrow Au(s) \quad E^{\circ}_{red} = +1.50\ V$$

a) Utilice estos datos para explicar por qué el oro no se empaña en el aire. ***b)*** Sugiera varias sustancias que deberían ser agentes oxidantes lo suficientemente poderosos para oxidar el oro metálico. ***c)*** Los mineros obtienen oro remojando menas que contienen oro en disoluciones acuosas de cianuro de sodio. En la disolución acuosa se forma un ion complejo de oro muy soluble debido a la reacción rédox

$$4\,Au(s) + 8\,NaCN(ac) + 2\,H_2O(l) + O_2(g) \longrightarrow 4\,Na[Au(CN)_2](ac) + 4\,NaOH(ac)$$

¿Qué especie se oxida y cuál se reduce en esta reacción? ***d)*** Los mineros que extraen oro después hacen reaccionar la disolución producto acuosa básica del inciso *c*) con polvo de Zn para obtener oro metálico. Escriba una reacción rédox balanceada para este proceso. ¿Qué sustancia se oxida y cuál se reduce?

20.102 Se construye una celda voltaica a partir de una semicelda de $Ni^{2+}(ac)$-Ni(*s*) y de una semicelda de $Ag^{+}(ac)$-Ag(*s*). La concentración inicial de $Ni^{2+}(ac)$ en la semicelda de Ni^{2+}-Ni es $[Ni^{2+}] = 0.0100\,M$. El voltaje de celda inicial es +1.12 V. ***a)*** Utilizando los datos de la tabla 20.1, calcule la fem estándar de esta celda voltaica. ***b)*** ¿La concentración de $Ni^{2+}(ac)$ aumentará o disminuirá cuando la celda opere? ***c)*** ¿Cuál es la concentración inicial de $Ag^{+}(ac)$ en la semicelda Ag^{+}-Ag?

[20.103] Se construye una celda voltaica que utiliza las siguientes semirreacciones:

$$Cu^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Cu(s)$$
$$I_2(s) + 2\,e^{-} \longrightarrow 2\,I^{-}(ac)$$

La celda opera a 298 K con $[Cu^{+}] = 0.25\,M$ y $[I^{-}] = 3.5\,M$. ***a)*** Determine *E* para la celda con estas concentraciones. ***b)*** ¿Qué electrodo es el ánodo de la celda? ***c)*** ¿La respuesta al inciso *b*) sería la misma si la celda operara en condiciones estándar? ***d)*** ¿Si $[Cu^{+}]$ fuera igual a 0.15 *M*, a qué concentración de I^{-} la celda tendría un potencial de cero?

20.104 Utilizando los datos del apéndice E, calcule la constante de equilibrio para la desproporcionación del ion cobre(I) a temperatura ambiente: $2\,Cu^{+}(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + Cu(s)$.

20.105 ***a)*** Escriba las reacciones para la carga y descarga de una batería recargable de níquel-cadmio (nicad). ***b)*** Dados los siguientes potenciales de reducción, calcule la fem estándar de la celda:

$$Cd(OH)_2(s) + 2\,e^{-} \longrightarrow Cd(s) + 2\,OH^{-}(ac) \quad E^{\circ}_{red} = -0.76\ V$$
$$NiO(OH)(s) + H_2O(l) + e^{-} \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^{-}(ac) \quad E^{\circ}_{red} = +0.49\ V$$

c) Una celda voltaica nicad típica genera una fem de +1.30 V. ¿Por qué hay una diferencia entre este valor y el que calculó en el inciso *b*)? ***d)*** Calcule la constante de equilibrio para la reacción general de nicad con base en este valor típico de fem.

20.106 La capacidad de las baterías como la típica batería alcalina AA se expresa en unidades de miliampere-hora (mAh). Una batería alcalina AA produce una capacidad nominal de 2850 mAh. ***a)*** ¿Qué cantidad de interés para el consumidor se expresa en unidades de mAh? ***b)*** El voltaje inicial de una batería alcalina nueva es de 1.55 V. El voltaje disminuye durante la descarga y es de 0.80 V. Si suponemos que el voltaje disminuye linealmente conforme se sustrae la corriente, estime el trabajo eléctrico máximo que la batería podría realizar durante la descarga.

20.107 Si fuera a aplicar un pequeño potencial a un barco de acero que se encuentra en el agua como un medio para inhibir la corrosión, ¿aplicaría una carga negativa o una positiva? Explique.

[20.108] ***a)*** ¿Cuántos coulombs se necesitan para depositar una capa de cromo metálico de 0.25 mm de espesor sobre el parachoques de un automóvil con un área total de 0.32 m^2, a partir de una disolución que contiene CrO_4^{2-}? La densidad del cromo metálico es 7.20 g/cm^3. ***b)*** ¿Qué flujo de corriente se necesita

para llevar a cabo este depósito electrolítico si en el parachoques se depositará el Cr en 10.0 s? ***c***) Si la fuente externa tiene una fem de +6.0 V y la celda electrolítica tiene una eficiencia de 65%, ¿cuánta potencia eléctrica se necesita para electrodepositar el Cr en el parachoques?

20.109 El magnesio se obtiene mediante electrólisis del $MgCl_2$ fundido. ***a***) ¿Por qué en la electrólisis no se utiliza una disolución acuosa de $MgCl_2$? ***b***) Varias celdas se conectan en paralelo mediante cables de cobre que transmiten corriente a las celdas. Suponiendo que las celdas son 96% eficientes al generar los productos deseados en la electrólisis, ¿qué masa de Mg se forma al paso de una corriente de 97,000 A por un periodo de 24 horas?

20.110 Calcule el número de kilowatts-hora de electricidad requerida para producir 1.0×10^3 kg (1 tonelada métrica) de aluminio mediante electrólisis de Al^{3+}, si el voltaje aplicado es 4.50 V y el proceso es 45% eficiente.

20.111 Hace algunos años se planteó una propuesta única para llevar a la superficie al *Titanic*. El plan implicaba colocar pontones dentro del barco utilizando un navío tipo submarino controlado desde la superficie. Los pontones contendrían cátodos y se llenarían con gas hidrógeno, formado por la electrólisis del agua. Se estima que eso requeriría aproximadamente 7×10^8 moles de H_2 para proporcionar la flotación que permita levantar el barco. (J. *Chem. Educ.*, vol. 50, p. 61, 1973). ***a***) ¿Cuántos coulombs de carga eléctrica se necesitarían? ***b***) ¿Cuál es el voltaje mínimo requerido para generar H_2 y O_2 si la presión de los gases a la profundidad de los restos (2 millas) es de 300 atm? ***c***) ¿Cuál es la energía eléctrica mínima necesaria para sacar a flote al *Titanic* por medio de electrólisis? ***d***) ¿Cuál es el costo mínimo de la energía eléctrica requerida para generar el H_2 necesario, si producir electricidad de manera local cuesta 85 centavos de dólar por kilowatt-hora?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

20.112 El proceso Haber es el método industrial principal para convertir nitrógeno en amoniaco:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

a) ¿Qué sustancia se oxida y cuál se reduce? ***b***) Utilizando los datos termodinámicos del apéndice C, calcule la constante de equilibrio del proceso a temperatura ambiente. ***c***) Calcule la fem estándar del proceso Haber a temperatura ambiente.

[20.113] En una celda galvánica (o voltaica) el cátodo es una semicelda de Ag^+ (1.00 *M*)/$Ag(s)$. El ánodo es un electrodo estándar de hidrógeno inmerso en una disolución amortiguadora que contiene ácido benzoico (C_6H_5COOH) 0.10 *M* y benzoato de sodio ($C_6H_5COO^-Na^+$) 0.050 *M*. El voltaje medido de la celda es 1.030 V. ¿Cuál es el pK_a del ácido benzoico?

20.114 Considere la oxidación general de la especie A en disolución: $A \longrightarrow A^+ + e^-$. El término *potencial de oxidación* algunas veces se utiliza para describir la facilidad con que la especie A se oxida; a mayor facilidad de oxidación de una especie, mayor su potencial de oxidación. ***a***) ¿Cuál es la relación entre el potencial estándar de oxidación de A y el potencial estándar de reducción de A^+? ***b***) ¿Cuál de los metales mencionados en la tabla 4.5 tiene el mayor potencial estándar de oxidación? ¿Cuál tiene el menor? ***c***) Para una serie de sustancias, la tendencia del potencial de oxidación con frecuencia se relaciona con la tendencia de la primera energía de ionización. Explique por qué esta relación tiene sentido.

20.115 Una celda voltaica se basa en las semiceldas de $Ag^+(ac)/Ag(s)$ y de $Fe^{3+}(ac)/Fe^{2+}(ac)$. ***a***) ¿Cuál es la fem estándar de la celda? ***b***) ¿Cuál reacción ocurre en el cátodo y cuál en el ánodo de la celda? ***c***) Utilice los valores de $S°$ que aparecen en el apéndice C y las relaciones entre el potencial de celda y el cambio de energía libre para predecir si el potencial estándar de celda aumenta o disminuye cuando la temperatura se eleva por arriba de los 25 °C.

20.116 El hidrógeno gaseoso tiene las características de un combustible limpio cuando reacciona con oxígeno. La reacción importante es

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

Considere dos posibles formas de utilizar esta reacción como fuente de energía eléctrica: **i.** El hidrógeno y el oxígeno gaseosos se queman y se utilizan para manejar un generador, de forma parecida a como se utiliza en la actualidad el carbón en la industria de energía eléctrica; **ii.** el hidrógeno y oxígeno gaseosos se utilizan para generar electricidad directamente utilizando celdas de combustible que operan a 85 °C. ***a***) Utilice los datos del apéndice C para calcular $\Delta H°$ y $\Delta S°$ de la reacción anterior. Supondremos que estos valores no cambian apreciablemente con la temperatura. ***b***) Con base en los valores del inciso *a*), ¿qué tendencia esperaría para la magnitud de ΔG para la reacción anterior conforme aumenta la temperatura? ***c***) ¿Cuál es el significado del cambio en la magnitud de ΔG con la temperatura con respecto a la utilidad del hidrógeno como combustible? ***d***) Con base en este análisis, ¿sería más eficiente utilizar el método de combustión o el método de celda de combustible para generar energía eléctrica a partir del hidrógeno?

20.117 El citocromo, una molécula compleja que se representará como $CyFe^{2+}$, reacciona con el aire que respiramos para suministrar la energía necesaria que permita sintetizar el trifosfato de adenosina (ATP). El cuerpo utiliza ATP como una fuente de energía para impulsar otras reacciones. (Sección 19.7) A un pH de 7.0, los siguientes potenciales de reducción corresponden a esta oxidación del $CyFe^{2+}$:

$$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E°_{red} = +0.82\text{ V}$$

$$CyFe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow CyFe^{2+}(ac) \qquad E°_{red} = +0.22\text{ V}$$

a) ¿Cuál es el ΔG para la oxidación del $CyFe^{2+}$ en aire? ***b***) Si la síntesis de 1.00 mol de ATP a partir de difosfato de adenosina (ADP) requiere un ΔG de 37.7 kJ, ¿cuántos moles de ATP se sintetizan por mol de O_2?

[20.118] El potencial estándar para la reducción de $AgSCN(s)$ es +0.0895 V

$$AgSCN(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + SCN^-(ac)$$

Utilizando este valor y el potencial de electrodo para el $Ag^+(ac)$, calcule la K_{ps} del AgSCN.

[20.119] El valor de la K_{ps} del $PbS(s)$ es 8.0×10^{-28}. Utilizando este valor, junto con un potencial de electrodo del apéndice E, determine el valor del potencial estándar de reducción de la reacción

$$PbS(s) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s) + S^{2-}(ac)$$

[20.120] Un estudiante diseña un amperímetro (un dispositivo que mide la corriente eléctrica), que se basa en la electrólisis del agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos. Cuando una corriente eléctrica de magnitud desconocida pasa a través del dispositivo durante 2.00 min, se colectan 12.3 mL de $H_2(g)$ saturado de agua. La temperatura del sistema es 25.5 °C y la presión atmosférica es 768 torr. ¿Cuál es la magnitud de la corriente en amperes?

A CONTINUACIÓN...

21.1 RADIACTIVIDAD
En este capítulo aprenderemos cómo describir las reacciones nucleares mediante ecuaciones análogas a las ecuaciones químicas, en las que las cargas y las masas nucleares de los reactivos y productos están balanceadas. La forma más común en que los núcleos radiactivos se desintegran es por medio de la emisión de *radiaciones alfa, beta* o *gamma*.

21.2 PATRONES DE ESTABILIDAD NUCLEAR
Veremos que la estabilidad nuclear se determina en gran medida por la *razón entre neutrones* y *protones*. Para los núcleos estables, esta razón aumenta conforme crece el número atómico. Todos los núcleos con 84 o más protones son radiactivos. Los núcleos pesados ganan estabilidad mediante una serie de desintegraciones nucleares que dan origen a los núcleos estables.

21.3 TRANSMUTACIONES NUCLEARES
Estudiaremos las *transmutaciones nucleares*, las cuales son reacciones nucleares inducidas por el bombardeo de un núcleo mediante un neutrón o una partícula cargada con aceleración.

21.4 VELOCIDADES DE DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA
Aprenderemos que las desintegraciones (o decaimientos) de los radioisótopos son procesos cinéticos de primer orden que presentan vidas medias características. Las velocidades de desintegración permiten determinar la antigüedad de objetos y formaciones geológicas.



REMANENTE DE LA SUPERNOVA CASIOPEA A, como se ve desde el Observatorio de rayos X Chandra.

21.5 DETECCIÓN DE RADIACTIVIDAD
Aprenderemos que la radiación emitida por una sustancia radiactiva puede detectarse mediante dosímetros, contadores Geiger y contadores de centelleos

21.6 CAMBIOS DE ENERGÍA EN LAS REACCIONES NUCLEARES
Observaremos que los cambios de energía en las reacciones nucleares se relacionan con los cambios de masa mediante la ecuación de Einstein, $E = mc^2$. La *energía de enlace nuclear* de un núcleo es la diferencia entre la masa del núcleo y la suma de las masas de sus nucleones.

21.7 ENERGÍA NUCLEAR: FISIÓN
Aprenderemos que en la *fisión nuclear*, un núcleo pesado se divide para formar dos o más núcleos producto. Este tipo de reacción nuclear es la fuente de energía para las plantas de energía nuclear, por lo que analizaremos los principios operativos de estas plantas.

21.8 ENERGÍA NUCLEAR: FUSIÓN
Veremos que en la *fusión nuclear* dos núcleos ligeros se unen para formar un núcleo más estable y más pesado.

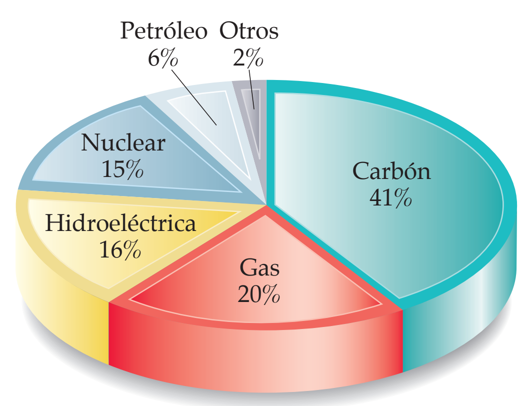
21.9 RADIACIÓN EN EL AMBIENTE Y EN LOS SISTEMAS VIVOS
Aprenderemos que los radioisótopos presentes en la naturaleza envuelven a nuestro planeta, y a nosotros, con bajos niveles de radiación. La radiación emitida en las reacciones nucleares puede ocasionar daño celular, aunque también tiene aplicaciones terapéuticas y de diagnóstico.

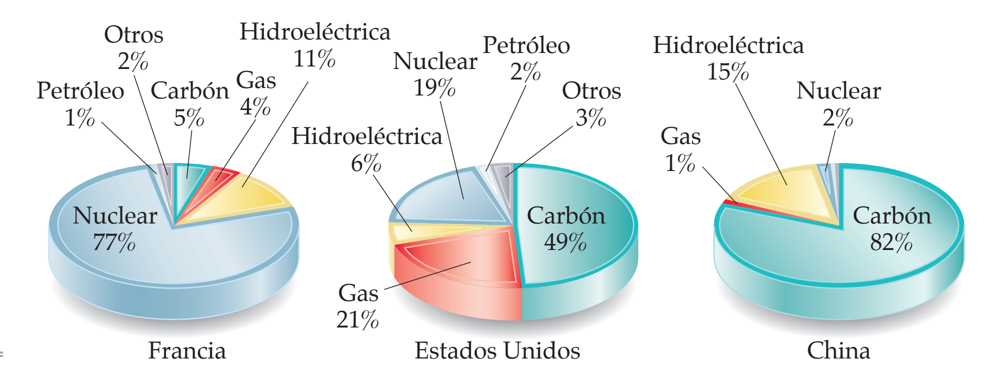
QUÍMICA NUCLEAR

LA ENERGÍA QUÍMICA QUE SUSTENTA LA VIDA sobre la Tierra, en esencia, proviene de la luz solar. Las plantas convierten la energía radiante del Sol en energía química a través de la fotosíntesis, produciendo oxígeno y carbohidratos. La vida sobre la Tierra no podría existir sin la energía solar, pero, ¿de dónde obtiene el Sol su energía? Las estrellas, incluyendo a nuestro Sol, utilizan **reacciones nucleares** que involucran cambios en los núcleos atómicos para generar su energía.

La fusión del hidrógeno para formar helio es la reacción nuclear dominante durante la mayor parte de la existencia de la estrella. Al final de su vida, se agota el hidrógeno en el núcleo de la estrella y los átomos de helio se fusionan para formar progresivamente elementos más pesados. Algunas estrellas terminan sus vidas en dramáticas explosiones de las supernovas, como la que se muestran en la fotografía al inicio de este capítulo. Las reacciones nucleares que ocurren cuando una estrella se convierte en supernova son responsables de la existencia de todos los elementos más pesados que el níquel que se encuentran en la naturaleza.

La *química nuclear* es el estudio de las reacciones nucleares, destacando sus usos en química y sus efectos sobre los sistemas biológicos. La química nuclear influye en nuestra vida de diferentes formas, particularmente en las aplicaciones médicas y de energía. Por ejemplo, en radioterapia los rayos gamma emitidos por una sustancia radiactiva como el cobalto-60, son dirigidos hacia los tumores cancerosos para destruirlos. La tomografía por emisión de positrones (PET, por las siglas de *positron emission tomography*) es una herramienta de diagnóstico médico que se apoya en el decaimiento de un elemento radiactivo inyectado en el cuerpo. La radiactividad también se utiliza para ayudar a





▶ **FIGURA 21.1 Fuentes de generación de electricidad, en todo el mundo y en países seleccionados.**

determinar los mecanismos de las reacciones químicas, para rastrear el movimiento de los átomos en los sistemas biológicos y en el ambiente, y para estimar la fecha de objetos históricos importantes.

Las reacciones nucleares también se emplean para generar electricidad. Aproximadamente 15% de la electricidad total generada en el mundo proviene de las plantas de energía nuclear, aunque el porcentaje varía de un país a otro, como se muestra en la ▲ **FIGURA 21.1**.

El uso de la energía nuclear para la generación de energía y la eliminación de desechos nucleares de las plantas generadoras son temas de controversia social y política. Por lo tanto, como ciudadano preocupado por estas cuestiones, es imperativo enterarse de las reacciones nucleares y de los usos de las sustancias radiactivas.

21.1 RADIACTIVIDAD

Para comprender las reacciones nucleares, se deben revisar y desarrollar algunas de las ideas introducidas en la sección 2.3. Primero, recuerde que dos tipos de partículas subatómicas residen en el núcleo: los *protones* y los *neutrones*. Nos referiremos a estas partículas como **nucleones**. También recuerde que todos los átomos de un elemento dado tienen el mismo número de protones; este es el *número atómico* del elemento. Sin embargo, los átomos de un elemento dado pueden tener distintos números de neutrones, por lo que tienen diferentes *números de masa*; el número de masa es el número total de nucleones en el núcleo. Los átomos con el mismo número atómico pero diferentes números de masa se conocen como *isótopos*.

Los diferentes isótopos de un elemento se distinguen por sus números de masa. Por ejemplo, los tres isótopos presentes en la naturaleza del uranio son uranio-234, uranio-235 y uranio-238, donde los sufijos numéricos representan los números de masa. Estos isótopos también se designan como ${}^{234}_{92}U$, ${}^{235}_{92}U$ y ${}^{238}_{92}U$, donde el superíndice es el número de masa y el subíndice es el número atómico.

Distintos isótopos tienen diferentes abundancias naturales. Por ejemplo, 99.3% del uranio presente en la naturaleza es uranio-238, 0.7% corresponde al uranio-235 y solo hay trazas de uranio-234. Los distintos isótopos de un elemento también tienen estabilidades diferentes. De hecho, las propiedades nucleares de cualquier isótopo dependen del número de protones y neutrones en su núcleo.

Un *núclido* es un núcleo con un número específico de protones y neutrones. Los núclidos que son radiactivos se conocen como **radionúclidos** y los átomos que contienen estos núcleos se conocen como **radioisótopos**.

Ecuaciones nucleares

La mayoría de los núcleos que se encuentran en la naturaleza son estables y permanecen intactos indefinidamente. Sin embargo, los radionúclidos son inestables y, de forma espontánea, emiten partículas y radiación electromagnética. La emisión de radiación es una de las formas en las que un núcleo inestable se transforma en uno más estable con menos energía. La radiación emitida es la portadora de la energía en exceso. Por ejemplo, el uranio-238 es radiactivo y experimenta una reacción nuclear en la que se emiten espontáneamente núcleos de helio-4. Las partículas de helio-4 se conocen como **partículas alfa** (α) y el flujo de estas partículas se conoce como *radiación alfa*. Cuando un núcleo de $^{238}_{92}U$ pierde una partícula alfa, el fragmento restante tiene un número atómico de 90 y un número de masa de 234. Si observa la tabla periódica, verá que el elemento con número atómico 90 es el Th, torio. Por lo tanto, los productos de la desintegración (o del decaimiento) del uranio-238 son una partícula alfa y un núcleo de torio-234. Esta reacción se representa mediante la siguiente *ecuación nuclear*:

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^{4}_{2}\text{He} \qquad [21.1]$$

Se dice que cuando un núcleo se desintegra (o decae) espontáneamente de esta forma, se ha desintegrado, o que ha experimentado una *desintegración radiactiva*. Debido a que hay una partícula alfa implicada en esta reacción, los científicos también describen el proceso como una **desintegración alfa**.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué cambio ocurre en el número de masa de un núcleo cuando este emite una partícula alfa?

En la ecuación 21.1 la suma de los números de masa es la misma en ambos lados de la ecuación (238 = 234 + 4). Asimismo, la suma de los números atómicos de ambos lados de la ecuación es igual (92 = 90 + 2). Los números de masa y los números atómicos deben estar balanceados en todas las ecuaciones nucleares.

Las propiedades radiactivas del núcleo en un átomo son independientes del estado químico de este. Por lo tanto, al escribir reacciones nucleares no hay que ocuparse de la forma química (elemento o compuesto) del átomo en el que reside el núcleo.

EJERCICIO RESUELTO 21.1 Cómo predecir el producto de una reacción nuclear

¿Qué producto se forma cuando el radio-226 experimenta una desintegración alfa?

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide determinar el núcleo que se produce cuando el radio-226 pierde una partícula alfa.

Estrategia La mejor forma de hacerlo es escribir una reacción nuclear balanceada para el proceso.

Solución La tabla periódica indica que el radio tiene un número atómico de 88. El símbolo químico completo del radio-226 es, por lo tanto, $^{226}_{88}Ra$. Una partícula alfa es un núcleo de helio-4, así que su símbolo es $^{4}_{2}He$ (algunas veces escrito como $^{4}_{2}\alpha$). La partícula alfa es un producto de la reacción nuclear, y por lo tanto la ecuación es de la forma

$$^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{A}_{Z}\text{X} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

donde *A* es el número de masa del núcleo producto y *Z* es su número atómico. Los números de masa y los números atómicos deben balancearse, entonces

$$226 = A + 4$$

y

$$88 = Z + 2$$

Por lo tanto,

$$A = 222 \qquad \text{y} \qquad Z = 86$$

De nuevo, a partir de la tabla periódica, el elemento con $Z = 86$ es el radón (Rn). Así, el producto es $^{222}_{86}Rn$ y la ecuación nuclear es

$$^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Qué elemento experimenta una desintegración alfa para formar plomo-208?

Respuesta: $^{212}_{84}Po$

TABLA 21.1 • Propiedades de la radiación alfa, beta y gamma

	Tipo de radiación		
Propiedad	α	β	γ
Carga	2+	1−	0
Masa	6.64×10^{-24} g	9.11×10^{-28} g	0
Poder relativo de penetración	1	100	10,000
Naturaleza de la radiación	Núcleos de ${}^{4}_{2}He$	Electrones	Fotones de alta energía

Tipos de desintegración radiactiva

Los tres tipos más comunes de radiación emitida cuando un radionúclido decae son la radiación alfa (α), beta (β) y gamma (γ). (Sección 2.2) La ▲ **TABLA 21.1** resume algunas de las propiedades importantes de estos tipos de radiación. Como se acaba de explicar, la radiación alfa consiste en un flujo de núcleos de helio-4 conocido como partículas alfa, que denotamos como ${}^{4}_{2}He$ o ${}^{4}_{2}\alpha$.

La *radiación beta* consiste en flujos de **partículas beta (β)**, que son electrones de alta velocidad emitidos por un núcleo inestable. Las partículas beta se representan en las ecuaciones nucleares como ${}^{0}_{-1}e$ o algunas veces como ${}^{0}_{-1}\beta$. El superíndice 0 indica que la masa del electrón es extremadamente pequeña comparada con la masa de un nucleón. El subíndice –1 representa la carga negativa de la partícula beta, la cual es opuesta a la del protón.

El yodo-131 es un isótopo que experimenta desintegración por **emisión beta**:

$$ {}^{131}_{53}I \longrightarrow {}^{131}_{54}Xe + {}^{0}_{-1}e \quad [21.2]$$

En esta ecuación se observa que la desintegración beta ocasiona que el número atómico del reactivo aumente de 53 a 54, lo que significa que se ha creado un protón. Por lo tanto, la emisión beta equivale a la conversión de un neutrón (${}^{1}_{0}n$) en un protón (${}^{1}_{0}p$ o ${}^{1}_{0}H$):

$$ {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e \quad [21.3]$$

Solo por el hecho de que un electrón sea expulsado del núcleo en el decaimiento beta, no se debería pensar que el núcleo está compuesto por estas partículas, así como no se considera que un fósforo está compuesto por chispas solo porque las emite cuando se enciende. El electrón de la partícula beta comienza a existir solo cuando el núcleo experimenta una reacción nuclear. Aún más, la velocidad de la partícula beta es lo suficientemente alta para no terminar en un orbital del átomo en desintegración.

La **radiación gamma (γ)** (o rayos gamma) consiste en fotones de alta energía (es decir, una radiación electromagnética de longitud de onda muy corta). Esta no cambia el número atómico ni el número de masa de un núcleo y se representa como ${}^{0}_{0}\gamma$ o simplemente como γ. La radiación gamma en general acompaña a otras emisiones radiactivas porque representa la energía perdida cuando los nucleones en una reacción nuclear se reorganizan en arreglos más estables. Por lo general, los rayos gamma no se muestran cuando escribimos ecuaciones nucleares.

Otros dos tipos de desintegración radiactiva son la emisión de positrones y la captura de electrones. Un **positrón** ${}^{0}_{1}e$, es una partícula que tiene la misma masa que un electrón (así, se emplea la letra e y el superíndice 0 para la masa), pero carga opuesta (representada por el subíndice +1).*

El isótopo del carbono-11 se desintegra por **emisión de positrones**:

$$ {}^{11}_{6}C \longrightarrow {}^{11}_{5}B + {}^{0}_{1}e \quad [21.4]$$

La emisión de positrones ocasiona que el número atómico del reactivo en esta ecuación disminuya de 6 a 5. En general, la emisión de un positrón tiene el efecto de convertir un protón en un neutrón y, por consiguiente, disminuye en 1 el número atómico del núcleo:

$$ {}^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{1}e \quad [21.5]$$

*El positrón tiene una vida muy corta porque es aniquilado cuando colisiona con un electrón, produciendo rayos gamma: ${}^{0}_{1}e + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow 2\,{}^{0}_{0}\gamma$.

La **captura de electrones** la realiza el núcleo de un electrón de la nube electrónica que rodea al núcleo, como en este decaimiento del rubidio-81:

$$^{81}_{37}\text{Rb} + {}^{0}_{-1}\text{e (electrón del orbital)} \longrightarrow {}^{81}_{36}\text{Kr} \quad [21.6]$$

Debido a que el electrón se consume en lugar de formarse en el proceso, se muestra en el lado de los reactivos de la ecuación. La captura de electrones, al igual que la emisión de positrones, tiene el efecto de convertir un protón en un neutrón:

$$^{1}_{1}\text{p} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{1}_{0}\text{n} \quad [21.7]$$

La ▶ **TABLA 21.2** resume los símbolos utilizados para representar las partículas comúnmente encontradas en las reacciones nucleares. Los diversos tipos de decaimiento radiactivo se resumen en la ▼ **TABLA 21.3**.

TABLA 21.2 • Partículas encontradas en las reacciones nucleares

Partícula	Símbolo
Neutrón	$^{1}_{0}\text{n}$
Protón	$^{1}_{1}\text{H}$ o $^{1}_{1}\text{p}$
Electrón	$^{0}_{-1}\text{e}$
Partícula alfa	$^{4}_{2}\text{He}$ o $^{4}_{2}\alpha$
Partícula beta	$^{0}_{-1}\text{e}$ o $^{0}_{-1}\beta$
Positrón	$^{0}_{1}\text{e}$

TABLA 21.3 • Tipos de desintegración radiactiva

Tipo	Ecuación nuclear	Cambio en el número atómico	Cambio en el número de masa
Decaimiento alfa	$^{A}_{Z}\text{X} \longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2}\text{Y} + {}^{4}_{2}\text{He}$	−2	−4
Emisión beta	$^{A}_{Z}\text{X} \longrightarrow {}^{A}_{Z+1}\text{Y} + {}^{0}_{-1}\text{e}$	+1	Inalterado
Emisión de positrones	$^{A}_{Z}\text{X} \longrightarrow {}^{A}_{Z-1}\text{Y} + {}^{0}_{1}\text{e}$	−1	Inalterado
Captura de electrones*	$^{A}_{Z}\text{X} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{A}_{Z-1}\text{Y}$	−1	Inalterado

*El electrón capturado proviene de la nube electrónica que rodea al núcleo.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles de las partículas mencionadas en la tabla 21.2 no cambian la carga nuclear cuando son emitidas en una desintegración nuclear?

EJERCICIO RESUELTO 21.2 Escritura de ecuaciones nucleares

Escriba ecuaciones nucleares para ***a***) el mercurio-201 que experimenta la captura de un electrón; ***b***) el torio-231 que se desintegra a protactinio-231.

SOLUCIÓN

Análisis Deben escribirse ecuaciones nucleares balanceadas en las cuales las masas y las cargas de los reactivos y productos sean iguales.

Estrategia Se puede iniciar escribiendo los símbolos químicos completos de los núcleos y las partículas de desintegración que están dadas en el problema.

Solución

a) La información dada en el problema se resume como

$$^{201}_{80}\text{Hg} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{A}_{Z}\text{X}$$

Los números de masa deben sumar lo mismo en ambos lados de la ecuación:

$$201 + 0 = A$$

Entonces, el núcleo producto debe tener un número de masa de 201. De forma similar, balanceando los números atómicos, se obtiene

$$80 - 1 = Z$$

Así, el número atómico del núcleo producto debe ser 79, que se identifica como oro (Au):

$$^{201}_{80}\text{Hg} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{201}_{79}\text{Au}$$

b) En este caso, se debe determinar qué tipo de partícula se emite en el transcurso de la desintegración radiactiva:

$$^{231}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{231}_{91}\text{Pa} + {}^{A}_{Z}\text{X}$$

De $231 = 231 + A$ y $90 = 91 + Z$, se deduce que $A = 0$ y $Z = -1$. De acuerdo con la tabla 21.2, la partícula con estas características es la partícula beta (electrón). Por lo tanto, se escribe

$$^{231}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{231}_{91}\text{Pa} + {}^{0}_{-1}\text{e}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba una ecuación nuclear balanceada para la reacción en la cual el oxígeno-15 experimente la emisión de un positrón.

Respuesta: $^{15}_{8}O \longrightarrow ^{15}_{7}N + ^{0}_{1}e$

21.2 | PATRONES DE ESTABILIDAD NUCLEAR

No hay una regla única que permita predecir si un núcleo específico es radiactivo, y si lo es, cómo podría desintegrarse. Sin embargo, varias observaciones empíricas ayudan a predecir la estabilidad de un núcleo.

Proporción de neutrones a protones

Debido a que cargas iguales se repelen entre sí, tal vez parezca sorprendente que un gran número de protones puedan residir dentro del pequeño volumen del núcleo. Sin embargo, a cortas distancias, existe una intensa fuerza de atracción, conocida como *fuerza nuclear*, entre los nucleones. Los neutrones están íntimamente involucrados en esta fuerza de atracción. Todos los demás núcleos diferentes al $^{1}_{1}H$ contienen neutrones. Conforme aumenta el número de protones en el núcleo, hay una necesidad siempre creciente de neutrones que contrarresten el efecto de las repulsiones protón-protón. Los núcleos estables con números atómicos bajos (hasta aproximadamente 20) tienen casi el mismo número de neutrones y protones. En el caso de los núcleos con números atómicos mayores, el número de neutrones excede el número de protones. De hecho, el número de neutrones necesario para crear un núcleo estable aumenta más rápido que el número de protones. Entonces, las proporciones de neutrones a protones de los núcleos estables aumentan cuando crece el número atómico, como se muestra por los isótopos más comunes del carbono, $^{12}_{6}C$ ($n/p = 1$), manganeso, $^{55}_{25}Mn$ ($n/p = 1.20$) y oro, $^{197}_{79}Au$ ($n/p = 1.49$).

Los puntos de color azul oscuro en la ▶ **FIGURA 21.2** representan isótopos estables (no radiactivos). La región de la gráfica cubierta por estos puntos de color azul oscuro se conoce como *banda de estabilidad*. La banda de estabilidad termina en el elemento 83 (bismuto), lo que significa que *todos los núcleos con 84 o más protones son radiactivos*. Por ejemplo, todos los isótopos del uranio, $Z = 92$, son radiactivos.

El tipo de desintegración radiactiva que experimenta un radionúclido específico depende en gran medida de cómo se compara su razón de neutrones a protones con aquellas de los núcleos cercanos dentro de la banda de estabilidad. Se pueden indicar tres situaciones generales:

1. **Núcleos por arriba de la banda de estabilidad (razones de neutrones a protones grandes).** Estos núcleos ricos en neutrones pueden disminuir su proporción y moverse hacia la banda de estabilidad emitiendo una partícula beta, porque la emisión beta disminuye el número de neutrones y aumenta el número de protones (ecuación 21.3).
2. **Núcleos por abajo de la banda de estabilidad (razones pequeñas de neutrones a protones).** Estos núcleos ricos en protones pueden aumentar su proporción para así acercarse a la banda de estabilidad, ya sea por la emisión de positrones o por la captura de electrones; ambos tipos de desintegración incrementan el número de neutrones y disminuyen el número de protones (ecuaciones 21.5 y 21.7). La emisión de positrones es más común entre los núcleos ligeros. La captura de electrones se vuelve cada vez más común conforme aumenta la carga nuclear.
3. **Núcleos con números atómicos $\geq$ 84.** Estos núcleos pesados tienden a experimentar una emisión alfa, que disminuye en 2 tanto el número de neutrones como el número de protones, moviendo el núcleo en diagonal hacia la banda de estabilidad.

EJERCICIO RESUELTO 21.3 **Predicción de modos de desintegración nuclear**

Prediga el modo de desintegración de ***a***) carbono-14, ***b***) xenón-118.

SOLUCIÓN

Análisis Debemos predecir los modos de desintegración de dos núcleos.

Estrategia Para hacer esto, se deben localizar los respectivos núcleos en la figura 21.2 y determinar sus posiciones con respecto a la banda de estabilidad, para así predecir el modo más probable de decaimiento.

Solución

a) El carbono es el elemento 6. Entonces, el carbono-14 tiene 6 protones y 14 – 6 = 8 neutrones, lo que da una proporción de neutrones a protones de 1.25. Normalmente, los elementos con $Z < 20$ tienen núcleos estables con aproximadamente igual número de neutrones y protones (n/p = 1). Así, el carbono-14 está localizado arriba de la banda de estabilidad, y se espera su desintegración mediante la emisión de una partícula beta para disminuir la proporción n/p:

$$^{14}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{14}_{7}\text{N}$$

De hecho, este es el modo de desintegración que se observa en el carbono-14, una reacción que disminuye la razón n/p de 1.25 a 1.0.

b) El xenón es el elemento 54. Entonces, el xenón-118 tiene 54 protones y 118 – 54 = 64 neutrones, lo que da una razón n/p de 1.18. De acuerdo con la figura 21.2, los núcleos estables en esta región de la banda de estabilidad tienen razones de neutrones a protones más grandes que el xenón-118. El núcleo puede aumentar esta razón mediante la emisión de positrones o la captura de electrones:

$$^{118}_{54}\text{Xe} \longrightarrow {}^{0}_{1}\text{e} + {}^{118}_{53}\text{I}$$

$$^{118}_{54}\text{Xe} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{118}_{53}\text{I}$$

En este caso se observan ambos modos de desintegración.

Comentario Recuerde que nuestras reglas no siempre funcionan. Por ejemplo, el torio-233, del que se esperaría que experimentara una desintegración alfa, en realidad sufre una emisión beta. Además, unos cuantos núcleos radiactivos se encuentran dentro de la banda de estabilidad. Por ejemplo, tanto el $^{146}_{60}\text{Nd}$, como el $^{148}_{60}\text{Nd}$ son estables y se localizan en la banda de estabilidad. Sin embargo, el $^{147}_{60}\text{Nd}$, que se encuentra entre ellos, es radiactivo.

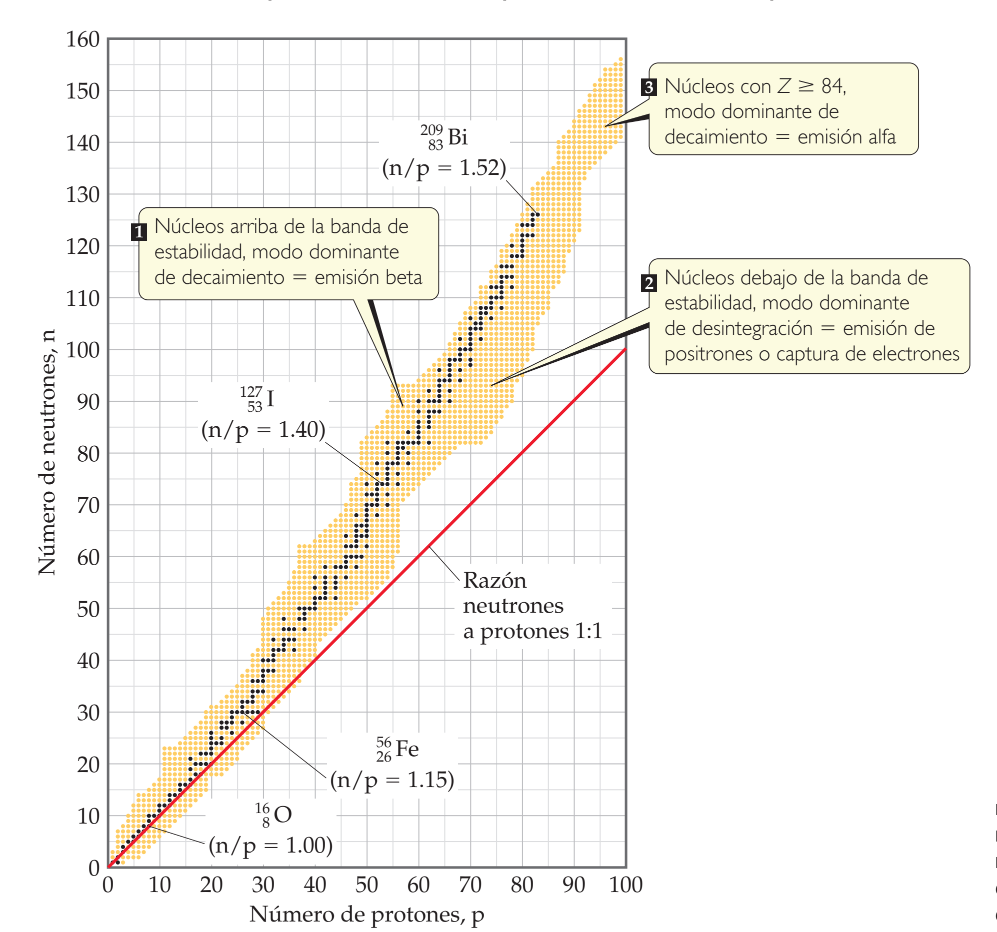
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga el modo de desintegración de ***a***) plutonio-239, ***b***) indio-120.

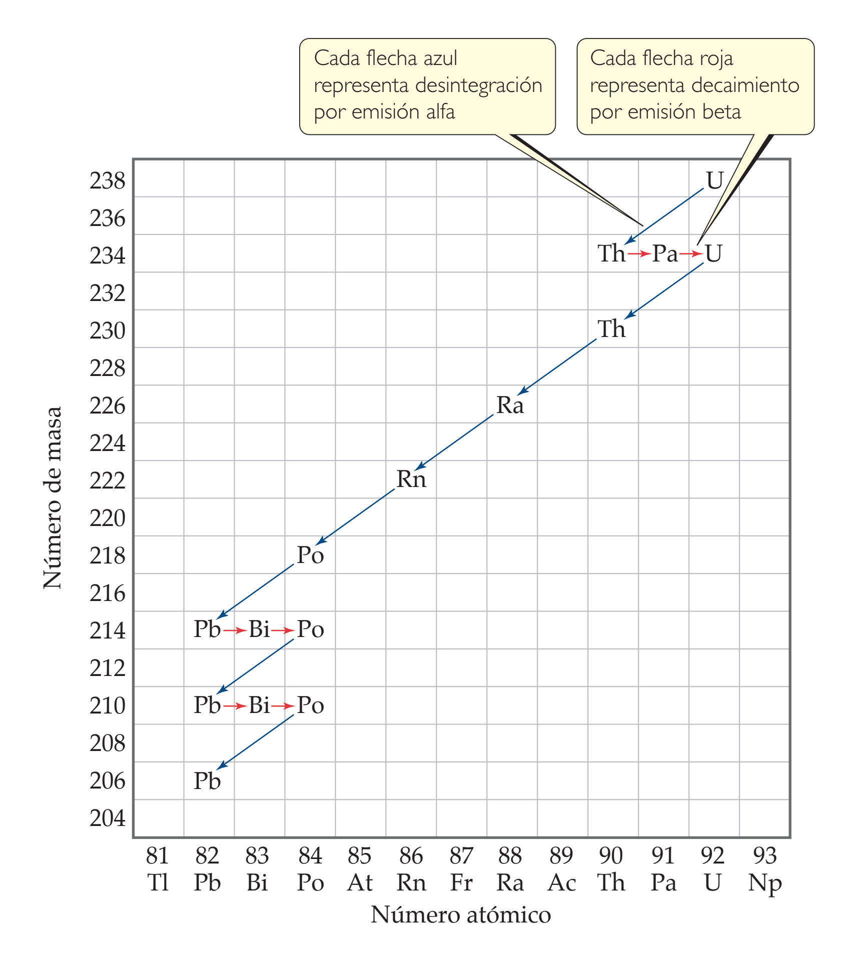
Respuestas: ***a***) desintegración α, ***b***) emisión β

IMAGINE

Estime el número óptimo de neutrones para un núcleo con 70 protones.



◀ **FIGURA 21.2 Isótopos estables y radiactivos como una función de los números de neutrones y protones en un núcleo.** Los núcleos estables (puntos de color azul oscuro) definen una región conocida como la banda de estabilidad.



▶ **FIGURA 21.3 Serie de desintegración nuclear para el uranio-238.** El decaimiento continúa hasta que se forma el núcleo estable $^{206}_{82}$Pb.

Series radiactivas

Algunos núcleos no pueden obtener estabilidad mediante una sola emisión. En consecuencia, se presenta una serie de emisiones sucesivas como se muestra en la ▲ **FIGURA 21.3**. para el uranio-238. El decaimiento continúa hasta que se forma un núcleo estable, plomo-206 en este caso. Una serie de reacciones nucleares que comienza con un núcleo inestable y termina con uno estable se conoce como **serie radiactiva**, o **serie de desintegración nuclear**. Tres de estas series se presentan en la naturaleza: uranio-238 a plomo-206, uranio-235 a plomo 207 y torio-232 a plomo-208.

Observaciones adicionales

Dos observaciones adicionales ayudarán a predecir la estabilidad nuclear:

- Los núcleos con los **números mágicos** de 2, 8, 20, 28, 50 u 82 protones o 2, 8, 20, 28, 50, 82 o 126 neutrones por lo general son más estables que los núcleos que no tienen estos números de nucleones.
- En general, los núcleos con números pares de protones, neutrones o ambos son más estables que aquellos con números impares de protones y/o neutrones. Aproximadamente 60% de los núcleos estables tienen un número par de protones y neutrones, mientras que menos de 2% tiene números impares de ambos (◀ **TABLA 21.4**).

TABLA 21.4 • Número de isótopos estables con números pares e impares de protones y neutrones

Número de isótopos estables	Número de protones	Número de neutrones
157	Par	Par
53	Par	Impar
50	Impar	Par
5	Impar	Impar

Estas observaciones pueden comprenderse en términos del *modelo de capas del núcleo*, en el cual los nucleones se describen como si estuvieran en capas, de forma análoga a la estructura de capas de los electrones en los átomos. Así como ciertos números de electrones corresponden a configuraciones electrónicas de capas completas estables, también los números mágicos de los nucleones representan capas completas de los núcleos.

Existen varios ejemplos de la estabilidad de los núcleos con números mágicos de nucleones. En efecto, observe que la serie radiactiva descrita en la figura 21.3 termina con el núcleo estable $^{206}_{82}$Pb, el cual tiene un número mágico de protones (82). Otro ejemplo es el estaño, el cual tiene un número mágico de protones (50), tiene 10 isótopos estables, más que cualquier otro elemento.

IMAGINE

Entre los elementos que aquí se muestran, ¿cuáles tienen un número par de protones y menos de tres isótopos estables? ¿Cuáles tienen un número impar de protones y más de dos isótopos estables?

Número de isótopos estables

Elementos con dos o menos isótopos

Elementos con tres o más isótopos

1 H (2)																	2 He (2)
3 Li (2)	4 Be (1)											5 B (2)	6 C (2)	7 N (2)	8 O (3)	9 F (1)	10 Ne (3)
11 Na (1)	12 Mg (3)											13 Al (1)	14 Si (3)	15 P (1)	16 S (4)	17 Cl (2)	18 Ar (3)
19 K (2)	20 Ca (5)	21 Sc (1)	22 Ti (5)	23 V (2)	24 Cr (4)	25 Mn (1)	26 Fe (4)	27 Co (1)	28 Ni (5)	29 Cu (2)	30 Zn (5)	31 Ga (2)	32 Ge (4)	33 As (1)	34 Se (5)	35 Br (2)	36 Kr (6)
37 Rb (1)	38 Sr (3)	39 Y (1)	40 Zr (4)	41 Nb (1)	42 Mo (6)	43 Tc (0)	44 Ru (7)	45 Rh (1)	46 Pd (6)	47 Ag (2)	48 Cd (6)	49 In (1)	50 Sn (10)	51 Sb (2)	52 Te (6)	53 I (1)	54 Xe (9)

▲ **FIGURA 21.4** **Número de isótopos estables para los elementos 1 a 54.**

La evidencia también sugiere que los pares de protones y los pares de neutrones tienen una estabilidad especial, de forma análoga a los pares de electrones en las moléculas. Esta evidencia explica la segunda observación ya mencionada, de que los núcleos estables con un número par de protones y/o un número par de neutrones son mucho más numerosos que aquellos con números impares. La preferencia por los números pares de protones está ilustrada en la ▲ **FIGURA 21.4**, la cual muestra el número de isótopos estables para todos los elementos hasta Xe. Observe que una vez rebasado el nitrógeno, los elementos con un número impar de protones invariablemente tienen menos isótopos estables que sus vecinos con un número par de protones.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué podría decir sobre el número de protones en los isótopos estables de flúor, sodio, aluminio y fósforo?

EJERCICIO RESUELTO 21.4 Predicción de la estabilidad nuclear

Prediga cuáles de estos núcleos son especialmente estables: $^{4}_{2}He$, $^{40}_{20}Ca$, $^{98}_{43}Tc$.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide identificar núcleos especialmente estables, dados sus números de masa y números atómicos.

Estrategia Veamos si los números de protones y de neutrones corresponden a números mágicos.

Solución El núcleo $^{4}_{2}He$ (la partícula alfa) tiene un número mágico tanto de protones (2) como de neutrones (2) y es muy estable. El núcleo $^{40}_{20}Ca$ también tiene un número mágico de protones (20) y de neutrones (20), y es especialmente estable.

El núcleo $^{98}_{43}Tc$ no tiene un número mágico de protones ni de neutrones. En efecto, tiene un número impar de protones (43) y de neutrones (55). Existen muy pocos núcleos estables con números impares tanto de protones como de neutrones. De hecho, el tecnecio-98 es radiactivo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuáles de los siguientes núcleos esperaría que presentaran una especial estabilidad? $^{118}_{50}Sn$, $^{210}_{85}At$, $^{208}_{82}Pb$?

Respuesta: $^{118}_{50}Sn$, $^{208}_{82}Pb$

21.3 TRANSMUTACIONES NUCLEARES

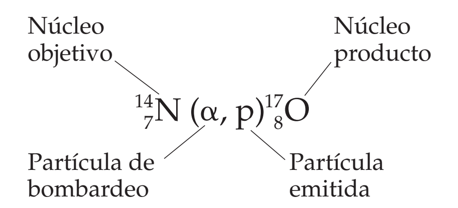
Hasta el momento se han analizado las reacciones nucleares en las que un núcleo se desintegra espontáneamente. Un núcleo también puede cambiar su identidad si recibe un impacto por un neutrón o por otro núcleo. Las reacciones nucleares inducidas de esta forma se conocen como **transmutaciones nucleares**.

En 1919, Ernest Rutherford desarrolló la primera conversión de un núcleo en otro, utilizando partículas alfa emitidas por el radio para convertir nitrógeno-14 en oxígeno-17:

$$^{14}_{7}\text{N} + ^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow ^{17}_{8}\text{O} + ^{1}_{1}\text{H} \qquad [21.8]$$

Estas reacciones permitieron a los científic os sintetizar cientos de radioisótopos en el laboratorio.

En ocasiones, las transmutaciones se representan en forma descriptiva en el siguiente orden: el núcleo objetivo, la partícula de bombardeo, la partícula emitida y el núcleo producto. Empleando esta notación condensada, la ecuación 21.8 queda así:



EJERCICIO RESUELTO 21.5 Escritura de una ecuación nuclear balanceada

Escriba la ecuación nuclear balanceada para el proceso resumido como $^{27}_{13}\text{Al}(\text{n}, \alpha)^{24}_{11}\text{Na}$.

SOLUCIÓN

Análisis Debemos ir de la forma descriptiva condensada de la reacción a la ecuación nuclear balanceada.

Estrategia Llegar a la ecuación balanceada escribiendo n y α, cada uno con su subíndice y superíndice asociados.

Solución La n es la abreviatura para un neutrón ($^{1}_{0}\text{n}$) y α representa una partícula ($^{4}_{2}\text{He}$). El neutrón es la partícula de bombardeo, y la partícula alfa es un producto. Por lo tanto, la ecuación nuclear es

$$^{27}_{13}\text{Al} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{24}_{11}\text{Na} + ^{4}_{2}\text{He}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la versión condensada de la reacción nuclear

$$^{16}_{8}\text{O} + ^{1}_{1}\text{H} \longrightarrow ^{13}_{7}\text{N} + ^{4}_{2}\text{He}$$

Respuesta: $^{16}_{8}\text{O}(\text{p}, \alpha)^{13}_{7}\text{N}$

Aceleración de partículas cargadas

Las partículas alfa y otras positivamente cargadas deben moverse muy rápido para superar la repulsión electrostática entre ellas y el núcleo objetivo. A mayor carga nuclear en el proyectil o en el núcleo objetivo, más rápido deberá moverse la partícula de bombardeo para provocar una reacción nuclear. Se han desarrollado muchos métodos para acelerar las partículas con carga, utilizando intensos campos magnéticos y electrostáticos. Estos **aceleradores de partículas**, popularmente conocidos como "rompeátomos", tienen los nombres de *ciclotrón* y *sincrotón*.

Un tema común en todos los aceleradores de partículas es la necesidad de crear partículas cargadas que puedan manipularse mediante campos eléctricos y magnéticos. Los tubos por los que se mueven las partículas se mantienen al alto vacío de manera que las partículas no colisionen inadvertidamente con cualquier molécula en fase gaseosa.

La ▶ **FIGURA 21.5** muestra el Colisionador de iones pesados relativistas (RHIC, por las siglas de Relativistic Heavy Ion Collider) localizado en el Laboratorio Nacional Brookhaven. Esta máquina y el Gran colisionador de hadrones (LHC) en el CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire) cerca de Ginebra son dos de los más grandes aceleradores de partículas en el mundo. El LHC y el RHIC son capaces de acelerar protones, y también iones pesados como oro y plomo, a velocidades cercanas a la de la luz. Los científicos estudian los resultados de las

4 Finalmente, los iones se transfieren al RHIC, el cual tiene una circunferencia de 3.8 km. Los iones, al moverse en direcciones opuestas, pueden colisionar en uno de seis puntos sobre el anillo, marcados con rectángulos blancos

3 El sincrotón impulsor y el sincrotón de gradiente alterno (AGS) aceleran aún más a los iones hasta el 99.79% de la velocidad de la luz

1 Los átomos de oro son ionizados, creando iones que son acelerados en un acelerador de Tandem van de Graaff

2 Si es necesario, los haces de iones H^+ se pueden generar en el Linac

▲ **FIGURA 21.5** **Colisionador de iones pesados relativistas.** Este acelerador de partículas está localizado en el Laboratorio Nacional Brookhaven, Long Island, Nueva York.

colisiones que involucran a estas partículas ultraenergéticas. Estos experimentos se emplean para investigar la estructura fundamental de la materia y, por último, para contestar preguntas sobre el inicio del universo.

Reacciones que involucran neutrones

La mayoría de los isótopos sintéticos utilizados en medicina e investigación científica se preparan utilizando neutrones como proyectiles. Debido a que los neutrones no tienen carga, no son repelidos por el núcleo. Como consecuencia, no necesitan ser acelerados para originar reacciones nucleares. Los neutrones son producidos en los reactores nucleares. Por ejemplo, el cobalto-60, que se utiliza en la radioterapia contra el cáncer, se produce por medio de la captura de neutrones. El hierro-58 se coloca en un reactor nuclear, donde los neutrones lo bombardean para disparar la secuencia de reacciones:

$$^{58}_{26}\text{Fe} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{59}_{26}\text{Fe} \quad [21.9]$$

$$^{59}_{26}\text{Fe} \longrightarrow ^{59}_{27}\text{Co} + ^{0}_{-1}\text{e} \quad [21.10]$$

$$^{59}_{27}\text{Co} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{60}_{27}\text{Co} \quad [21.11]$$

PIÉNSELO UN POCO

¿Es posible acelerar neutrones en un acelerador de partículas utilizando campos electrostáticos o magnéticos? ¿Por qué?

Elementos transuránicos

Las transmutaciones nucleares se emplean para producir los elementos con número atómico superior a 92, colectivamente conocidos como **elementos transuránicos** debido a que se presentan inmediatamente después del uranio en la tabla periódica. Los elementos 93 (neptunio,

Np) y 94 (plutonio, Pu) fueron descubiertos en 1940 bombardeando uranio-238 con neutrones:

$$^{238}_{92}\text{U} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{239}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{239}_{93}\text{Np} + ^{0}_{-1}\text{e} \quad [21.12]$$

$$^{239}_{93}\text{Np} \longrightarrow ^{239}_{94}\text{Pu} + ^{0}_{-1}\text{e} \quad [21.13]$$

Por lo regular, los elementos con números atómicos todavía más grandes se forman en pequeñas cantidades en aceleradores de partículas. Por ejemplo, el curio-242 se forma cuando un objetivo de plutonio-239 es bombardeado con partículas alfa aceleradas:

$$^{239}_{94}\text{Pu} + ^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow ^{242}_{96}\text{Cm} + ^{1}_{0}\text{n} \quad [21.14]$$

En 1996 un equipo de científicos europeos, que trabajaban en Alemania, sintetizó el elemento 112, el copernicio, Cn, mediante el bombardeo de un objetivo de plomo durante tres semanas con un haz de átomos de zinc:

$$^{208}_{82}\text{Pb} + ^{70}_{30}\text{Zn} \longrightarrow ^{277}_{112}\text{Cn} + ^{1}_{0}\text{n} \quad [21.15]$$

De manera sorprendente, su descubrimiento se basó en la detección de solo un átomo del nuevo elemento, el cual decae después de 100 μs mediante una desintegración alfa para formar darmstatio-273 (elemento 110). Después de un minuto, ocurren otras cinco desintegraciones alfa para producir fermio-253 (elemento 100). El descubrimiento se verificó en Japón y Rusia. Más recientemente, los científicos informaron la síntesis de los elementos 113 al 118. Estos resultados no han sido confirmados por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, aunque los resultados parecen promisorios. Aún no se han elegido los nombres y los símbolos de estos nuevos elementos.

21.4 VELOCIDADES DE DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA

Algunos radioisótopos, como el uranio-238, se encuentran en la naturaleza, aunque no son estables. Otros radioisótopos no existen en la naturaleza, pero pueden sintetizarse en reacciones nucleares. Para comprender esta diferencia, debemos reconocer que distintos núcleos experimentan desintegraciones radiactivas a diferentes velocidades. Muchos radioisótopos se desintegran casi por completo en cuestión de segundos, por lo que no los encontramos en la naturaleza. Por otra parte, el uranio-238 se desintegra muy lentamente. Por lo tanto, a pesar de su inestabilidad, aún podemos observar lo que queda desde su formación en la historia temprana del universo.

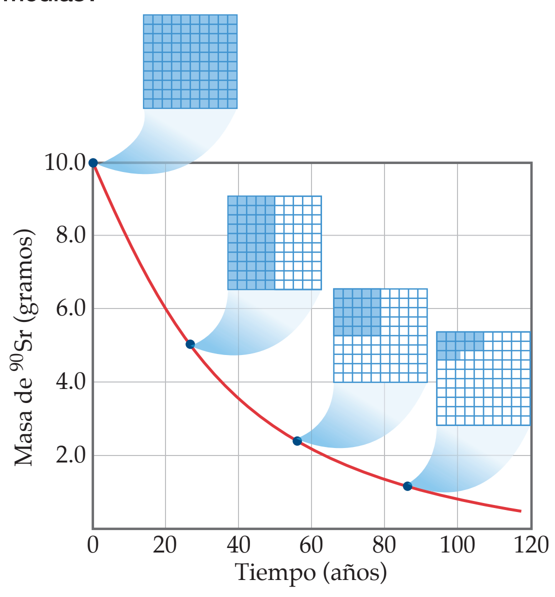
La desintegración radiactiva es un proceso cinético de primer orden. Recuerde que un proceso de primer orden tiene una **vida media** característica, que es el tiempo requerido para que reaccione la mitad de cualquier cantidad dada de una sustancia. (Sección 14.4) Las velocidades de desintegración de los núcleos, por lo regular, se expresan en términos de sus vidas medias. Cada isótopo tiene su propia vida media característica. Por ejemplo, la vida media del estroncio-90 es de 28.8 años (◀ **FIGURA 21.6**). Si comenzamos con 10.0 g de estroncio-90, solo 5.0 g de ese isótopo quedarían después de 28.8 años, y solo 2.5 g después de otros 28.8 años, y así sucesivamente. El estroncio-90 se desintegra a itrio-90:

$$^{90}_{38}\text{Sr} \longrightarrow ^{90}_{39}\text{Y} + ^{0}_{-1}\text{e} \quad [21.16]$$

Se conocen vidas medias tan cortas como millonésimas de segundo y tan grandes como miles de millones de años. Las vidas medias de algunos radioisótopos se presentan en la ▶ **TABLA 21.5**. Una característica importante de las vidas medias de las desintegraciones nucleares es que no se ven afectadas por condiciones externas como la temperatura, la presión o el estado de combinación química. Por lo tanto, a diferencia de las sustancias químicas tóxicas, los átomos radiactivos no pueden volverse inofensivos mediante una reacción química o algún otro tratamiento práctico. En este sentido, nada puede hacerse, más que dejar que tales núcleos pierdan radiactividad en sus velocidades características. Mientras tanto, se deben tomar precauciones para evitar que los radioisótopos, como los que se producen en las plantas de energía nuclear (sección 21.7), lleguen al ambiente, ya que la radiación puede ocasionar daño.

IMAGINE

Si se inicia con una muestra de 50.0 g, ¿cuánto queda de ella después de transcurrir tres vidas medias?



▲ **FIGURA 21.6 Desintegración de una muestra de 10.0 g de estroncio-90 ($t_{1/2}$ = 28.8 años).** Las rejillas 10 × 10 muestran qué tanto del isótopo radiactivo permanece después de ciertos intervalos de tiempo.

TABLA 21.5 • Vidas medias y tipo de desintegración de varios radioisótopos

	Isótopo	Vida media (años)	Tipo de desintegración
Radioisótopos naturales	$^{238}_{92}U$	4.5×10^9	Alfa
	$^{235}_{92}U$	7.0×10^8	Alfa
	$^{232}_{90}Th$	1.4×10^{10}	Alfa
	$^{40}_{19}K$	1.3×10^9	Beta
	$^{14}_{6}C$	5715	Beta
Radioisótopos sintéticos	$^{239}_{94}Pu$	24,000	Alfa
	$^{137}_{55}Cs$	30	Beta
	$^{90}_{38}Sr$	28.8	Beta
	$^{131}_{53}I$	0.022	Beta

EJERCICIO RESUELTO 21.6 **Cálculo que involucra vidas medias**

La vida media del cobalto-60 es de 5.3 años. ¿Cuánto queda de una muestra de 1.000 mg de cobalto-60 después de un periodo de 15.9 años?

SOLUCIÓN

Análisis Se cuenta con la vida media del cobalto-60 y se pide calcular la cantidad de cobalto-60 que queda de una muestra inicial de 1.000 mg después de 15.9 años.

Estrategia Se considera el hecho de que la cantidad de una sustancia radiactiva disminuye en 50% por cada vida media que transcurra.

Solución Como $5.3 \times 3 = 15.9$, entonces 15.9 años representa tres vidas medias del cobalto-60. Al final de una vida media quedan 0.500 mg de cobalto-60, al final de dos vidas medias restan 0.250 mg, y al final de tres vidas medias quedan 0.125 mg.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El carbono-11, utilizado para la obtención de imágenes médicas, tiene una vida media de 20.4 min. Se forman núclidos de carbono-11 y después los átomos de carbono se incorporan en un compuesto adecuado. La muestra resultante se inyecta a un paciente, y se obtiene la imagen médica. Si todo el proceso requiere de cinco vidas medias, ¿qué porcentaje del carbono-11 original queda en ese tiempo?

Respuesta: 3.12%

Datación radiométrica

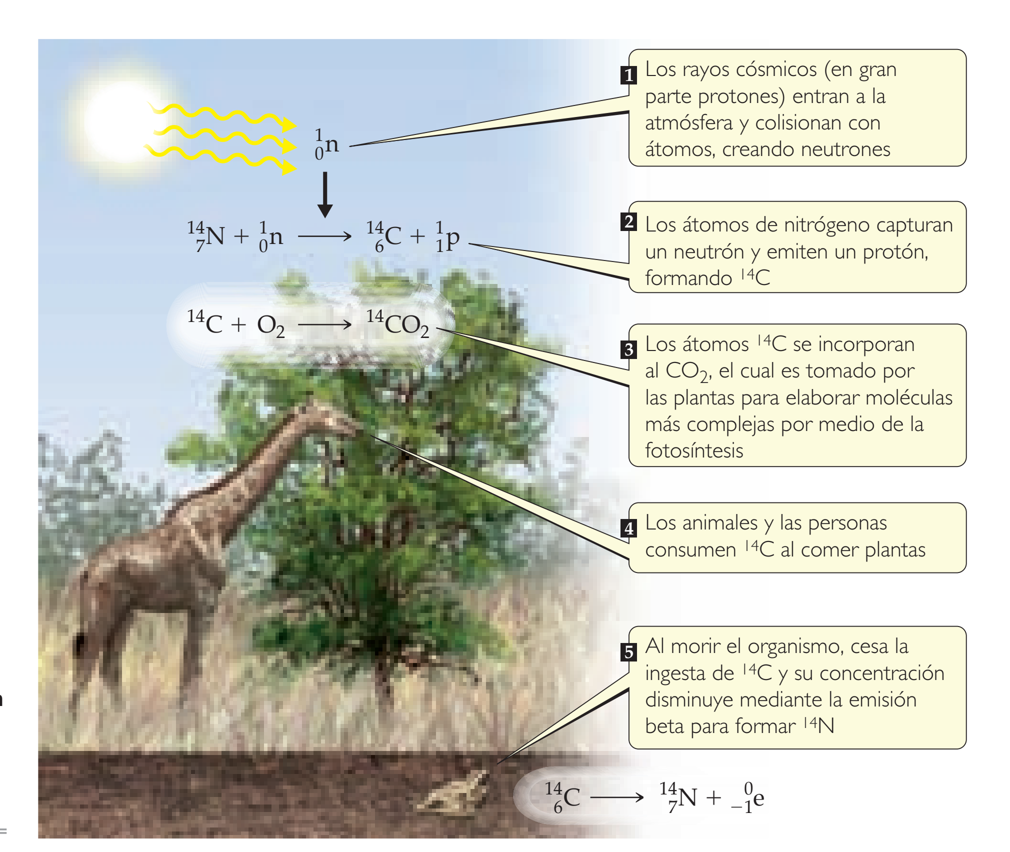
Debido a que la vida media de cualquier núclido en particular es constante, la vida media sirve como un reloj nuclear para determinar la antigüedad de objetos. El método de datación de objetos basado en sus isótopos y en las abundancias de los isótopos se llama *datación radiométrica*.

Cuando se emplea carbono-14 en la datación radiométrica, la técnica se denomina *datación por radiocarbono*. El procedimiento se basa en la formación de carbono-14 a medida que los neutrones creados por los rayos cósmicos en la atmósfera superior convierten el nitrógeno-14 en carbono-14 (▶ **FIGURA 21.7**). El ^{14}C reacciona con oxígeno para formar $^{14}CO_2$ en la atmósfera, y este CO_2 "etiquetado" es tomado por las plantas e introducido en la cadena alimenticia a través de la fotosíntesis. Este proceso constituye una fuente pequeña pero razonablemente constante de carbono-14, el cual es radiactivo y experimenta desintegración beta con una vida media de 5715 años:

$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e \qquad [21.17]$$

Debido a que una planta o un animal vivos tienen una ingesta constante de compuestos de carbono, es posible mantener una razón de carbono-14 a carbono-12 que es casi idéntica a la atmosférica. Sin embargo, una vez que el organismo muere, ya no ingiere compuestos de carbono para abastecer de nuevo el carbono-14 que se pierde por la desintegración radiactiva. Por lo tanto, la razón de carbono-14 a carbono-12 disminuye. Al medir esta razón y al compararla con la atmosférica, es posible estimar la antigüedad de un objeto. Por ejemplo, si la razón disminuye a la mitad de la atmosférica, podemos concluir que el objeto tiene una vida media, o 5715 años de antigüedad.

Este método no puede utilizarse para datar objetos más antiguos que aproximadamente 50,000 años porque, después de ese tiempo, la radiactividad es demasiado baja para medirla con exactitud.



▶ **FIGURA 21.7 Creación y distribución del carbono-14.** La razón de carbono-14 a carbono-12 en un animal o una planta muertos está relacionada con el tiempo transcurrido desde el deceso.

En la datación por radiocarbono, una suposición razonable es que la proporción de carbono-14 a carbono-12 en la atmósfera ha sido relativamente constante durante los últimos 50,000 años. Sin embargo, debido a que las variaciones en la actividad solar controlan la cantidad producida de carbono-14 en la atmósfera, esa razón puede fluctuar. Para corregir este efecto se realizan correcciones utilizando otros tipos de datación. Recientemente, los científicos han comparado la datación por carbono-14 con información sobre los anillos de los árboles, corales, sedimentos de los lagos, núcleos de hielo y otras fuentes naturales para corregir las variaciones en el "reloj" del carbono-14 desde hace 26,000 años.

También es posible utilizar otros isótopos para conocer la antigüedad de otros tipos de objetos. Por ejemplo, se necesitan 4.5×10^9 años para que la mitad de una muestra de uranio-238 se desintegre a plomo-206. Por lo tanto, la antigüedad de las rocas que contienen uranio se determina midiendo la proporción de plomo-206 a uranio-238. Si el plomo-206 se hubiera incorporado de alguna forma a la roca mediante procesos químicos normales en lugar de hacerlo mediante una desintegración radiactiva, la roca también contendría grandes cantidades del isótopo más abundante plomo-208. En ausencia de grandes cantidades de este isótopo "geonormal" del plomo, se supone que todo el plomo-206 fue en alguna época uranio-238.

Las rocas más antiguas encontradas en la Tierra datan de aproximadamente 3×10^9 años. Esta antigüedad indica que la corteza terrestre ha sido sólida durante al menos ese tiempo. Los científicos estiman que se necesitaron entre 1×10^9 y 1.5×10^9 años para que la Tierra se enfriara y su superficie se solidificara, lo que indica que la edad de la Tierra es de 4.5×10^9 años.

Cálculos con base en la vida media

Hasta el momento, nuestra explicación ha sido principalmente cualitativa. Ahora se considerará el tema de las vidas medias desde un punto de vista más cuantitativo. Este método permite determinar la vida media de un radioisótopo o la antigüedad de un objeto.

Ya se indicó que la desintegración radiactiva es un proceso cinético de primer orden. Por lo tanto, su velocidad es proporcional al número de núcleos radiactivos, N, en la muestra:

$$\text{Velocidad} = kN \qquad [21.18]$$

La constante de velocidad de primer orden, k, se conoce como *constante de desintegración*.

La velocidad con la que se desintegra una muestra se conoce como **actividad**, y con frecuencia se expresa como el número de desintegraciones observadas por unidad de tiempo. El **becquerel** (Bq) es la unidad del SI para expresar la actividad. Un becquerel se define como una desintegración nuclear por segundo. Una unidad más antigua para medir la actividad,

aunque todavía muy utilizada, es el **curie** (Ci), definido como 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo, que es la velocidad de desintegración de 1 g de radio. Así, una muestra de 4.0 mCi de cobalto-60 experimenta

$$4.0 \times 10^{-3} \cancel{\text{Ci}} \times \frac{3.7 \times 10^{10} \text{ desintegraciones/s}}{1 \cancel{\text{Ci}}} = 1.5 \times 10^{8} \text{ desintegraciones/s}$$

y tiene una actividad de 1.5×10^8 Bq.

Cuando una muestra radiactiva se desintegra, la cantidad de radiación que emana de la muestra también se desintegra. Por ejemplo, la vida media del cobalto-60 es de 5.26 años. La muestra de 4.0 mCi de cobalto-60 tendría, después de 5.26 años, una actividad radiactiva de 2.0 mCi o 7.5×10^7 Bq.



PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué una desintegración radiactiva espontánea no puede ser un proceso cinético de orden cero o de segundo orden?

Como se vio en la sección 14.4, una ley de velocidad de primer orden puede transformarse en la ecuación:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt \qquad [21.19]$$

En esta ecuación, t es el intervalo de tiempo de desintegración, k es la constante de desintegración, N_0 es el número inicial de núcleos (en el tiempo cero) y N_t es el número que queda después del intervalo de tiempo. Tanto la masa de un radioisótopo específico como su actividad son proporcionales al número de núcleos radiactivos. Así, tanto la razón de la masa en cualquier tiempo t a la masa en el tiempo $t = 0$, o la razón de las actividades en el tiempo t y en el tiempo $t = 0$ se pueden sustituir por N_t/N_0 en la ecuación 21.19.

A partir de la ecuación 21.19 es posible obtener la relación entre la constante de desintegración, k, y la vida media, $t_{1/2}$. (Sección 14.4)

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} \qquad [21.20]$$

donde se empleó el valor $\ln(N_t/N_0) = \ln(0.5) = -0.693$ para una vida media. Entonces, si se conoce el valor de la constante de desintegración o el de la vida media, es posible calcular el valor de la otra.



PIÉNSELO UN POCO

a) ¿Duplicar la masa de una muestra radiactiva cambia la actividad de la muestra?
b) ¿Duplicar la masa cambia la vida media de la desintegración radiactiva?

EJERCICIO RESUELTO 21.7 Cálculo de la antigüedad de un mineral

Una roca contiene 0.257 mg de plomo-206 por cada miligramo de uranio-238. La vida media para la desintegración del uranio-238 a plomo-206 es de 4.5×10^9 años. ¿Qué tan antigua es la roca?

SOLUCIÓN

Análisis Se indica que la muestra de la roca tiene cierta cantidad de plomo-206 por cada unidad de masa de uranio-238 y se pide estimar la antigüedad de la roca.

Estrategia El plomo-206 es el producto de la desintegración radiactiva del uranio-228. Se supondrá que la única fuente de plomo-206 en la roca proviene de la desintegración del uranio-238, con una vida media conocida. Para aplicar las expresiones cinéticas de primer orden (ecuaciones 21.19 y 21.20) y calcular el tiempo que ha transcurrido desde que se formó la roca, primero debe calcularse cuánto uranio-238 había en un principio por cada miligramo que hay en la actualidad.

Solución Se supone que la roca actualmente contiene 1.000 mg de uranio-238 y, por lo tanto, 0.257 mg de plomo-206. Por lo cual, la cantidad de uranio-238 en la roca cuando se formó por primera vez es igual a 1.000 mg más la cantidad que se ha desintegrado en plomo-206. Debido a que la masa de los átomos de plomo no es la misma que la de los átomos de uranio, no se puede simplemente sumar 1.000 mg y 0.257 mg. Se tiene que multiplicar la masa presente de plomo-206 (0.257 mg) por la razón del número de masa del uranio a la del plomo, en el que se ha desintegrado. Por lo tanto, la masa original de $^{238}_{92}\text{U}$ era

$$\text{Original } ^{238}_{92}\text{U} = 1.000 \text{ mg} + \frac{238}{206}(0.257 \text{ mg})$$
$$= 1.297 \text{ mg}$$

Utilizando la ecuación 21.20, se calcula la constante de desintegración para el proceso a partir de su vida media:

$$k = \frac{0.693}{4.5 \times 10^{9} \text{ años}} = 1.5 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}$$

Si se reacomoda la ecuación 21.19 para despejar el tiempo, t, y se sustituyen las cantidades conocidas resulta

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{1.5 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}} \ln \frac{1.000}{1.297} = 1.7 \times 10^{9} \text{ años}$$

Comentario Para verificar este resultado, se podría considerar el hecho de que la desintegración del uranio-237 en plomo-207 tiene una vida media de 7×10^{8} años, y luego medir las cantidades relativas de uranio-237 y plomo-207 en la roca.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Un objeto de madera de una zona arqueológica está sujeto a una datación por radiocarbono. Resultó que la actividad de la muestra que se debe al ^{14}C es de 11.6 desintegraciones por segundo. La actividad de una muestra de carbono con la misma masa tomada de la madera nueva es de 15.2 desintegraciones por segundo. La vida media del ^{14}C es de 5,715 años. ¿Cuál es la antigüedad de la muestra arqueológica?

Respuesta: 2230 años

También podemos usar las mediciones de la actividad radiactiva para determinar la vida media de un isótopo radiactivo, como muestra el siguiente ejemplo.

EJERCICIO RESUELTO 21.8 Cálculos que involucran la desintegración radiactiva

ISi se inicia con 1.000 g de estroncio-90, quedarán 0.953 g después de 2.00 años. ***a***) ¿Cuál es la vida media del estroncio-90? ***b***) ¿Cuánto estroncio-90 quedará después de 5.00 años? ***c***) ¿Cuál es la actividad inicial de la muestra en Bq y Ci?

SOLUCIÓN

***a*) Análisis** Se pide calcular una vida media, $t_{1/2}$, de acuerdo con los datos que indican cuánto de un núcleo radiactivo se ha desintegrado en un periodo de tiempo $t = 2.00$ años; además, $N_0 = 1.000$ g y $N_t = 0.953$ g.

Estrategia Primero se calcula la constante de velocidad para la desintegración, k, y después se utiliza para obtener $t_{1/2}$.

Solución De la ecuación 21.19 se despeja la constante de desintegración, k, y luego se emplea la ecuación 21.20 para calcular la vida media, $t_{1/2}$:

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{2.00 \text{ años}} \ln \frac{0.953 \text{ g}}{1.000 \text{ g}}$$

$$= -\frac{1}{2.00 \text{ años}}(-0.0481) = 0.0241 \text{ años}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.0241 \text{ años}^{-1}} = 28.8 \text{ años}$$

***b*) Análisis** Se pide calcular la cantidad que queda de un radionúclido después de un periodo dado de tiempo.

Estrategia Calcular la cantidad de estroncio al tiempo t, N_t, utilizando la cantidad inicial, N_0, y la constante de velocidad de desintegración, k, determinada en el inciso *a*).

Solución De nuevo se utiliza la ecuación 21.19, con $k = 0.0241$ años^{-1}, y se obtiene

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt = -(0.0241 \text{ años}^{-1})(5.00 \text{ años}) = -0.120$$

Se calcula N_t/N_0 a partir de $\ln(N_t/N_0) = -0.120$, empleando la función e^x o INV LN de una calculadora:

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-0.120} = 0.887$$

Como $N_0 = 1.000$ g, resulta

$$N_t = (0.887)N_0 = (0.887)(1.000 \text{ g}) = 0.887 \text{ g}$$

***c*) Análisis** Se pide calcular la actividad de la muestra en Bq y Ci.

Estrategia Primero se calcula el número de desintegraciones por segundo por átomo y después se multiplica por el número de átomos en la muestra.

Solución El número de desintegraciones por átomo por segundo está dado por la constante de velocidad, *k*.

$$k = \left(\frac{0.0241}{\text{años}}\right)\left(\frac{1 \text{ año}}{365 \text{ días}}\right)\left(\frac{1 \text{ día}}{24 \text{ h}}\right)\left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}\right) = 7.64 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$$

Para obtener el número total de desintegraciones por segundo, se calcula el número de átomos en la muestra. Se multiplica esta cantidad por *k*, donde *k* se expresa como el número de desintegraciones por átomo por segundo, para obtener el número de desintegraciones por segundo:

$$(1.000 \text{ g } ^{90}\text{Sr})\left(\frac{1 \text{ mol } ^{90}\text{Sr}}{90 \text{ g } ^{90}\text{Sr}}\right)\left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos Sr}}{1 \text{ mol } ^{90}\text{Sr}}\right) = 6.7 \times 10^{21} \text{ átomos } ^{90}\text{Sr}$$

$$\text{Desintegraciones totales/s} = \left(\frac{7.64 \times 10^{-10} \text{ desintegraciones}}{\text{átomos} \cdot \text{s}}\right)(6.7 \times 10^{21} \text{ átomos})$$

$$= 5.1 \times 10^{12} \text{ desintegraciones/s}$$

Debido a que un Bq es una desintegración por segundo, la actividad es 5.1×10^{12} Bq. La actividad en Ci está dada por

$$(5.1 \times 10^{12} \text{ desintegraciones/s})\left(\frac{1 \text{ Ci}}{3.7 \times 10^{10} \text{ desintegraciones/s}}\right) = 1.4 \times 10^{2} \text{ Ci}$$

Solo se han utilizado dos cifras significativas en los productos de estos cálculos porque no se conoce la masa atómica del ^{90}Sr con más de dos cifras significativas, a menos que se realice una búsqueda en una fuente especial.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

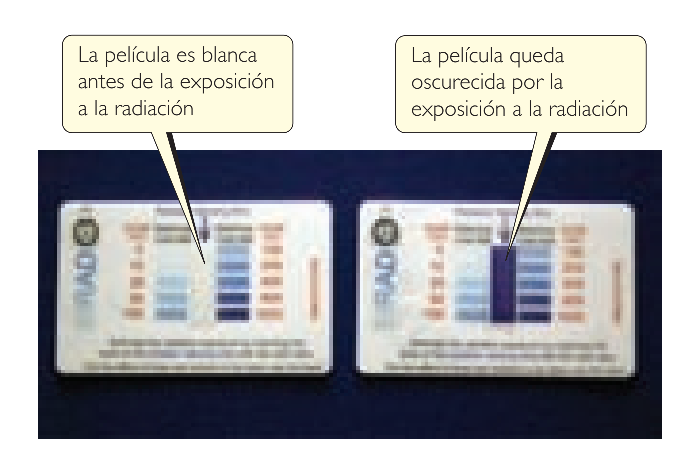
Una muestra que se va a utilizar para obtener imágenes médicas está marcada con ^{18}F, el cual tiene una vida media de 110 min. ¿Qué porcentaje de la actividad inicial de la muestra permanece después de 300 min?

Respuesta: 15.1%

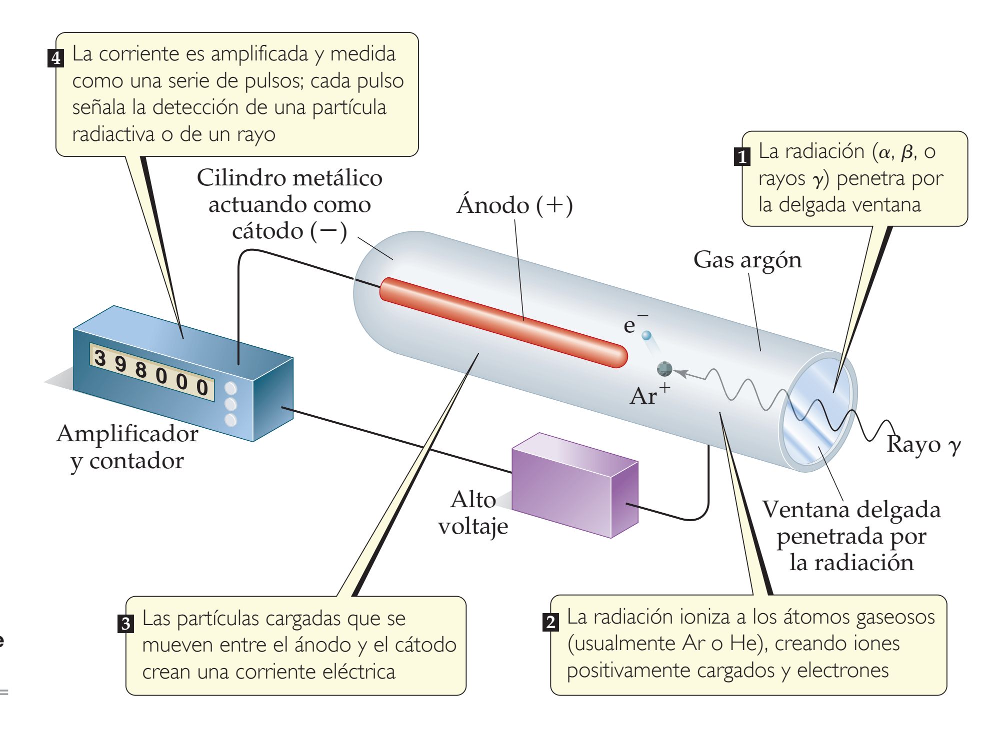
21.5 DETECCIÓN DE RADIACTIVIDAD

Se ha ideado una variedad de métodos para detectar las emisiones de sustancias radiactivas. Henri Becquerel descubrió la radiactividad debido a que la radiación ocasionaba que las placas fotográficas se velaran; desde esa época, las placas y películas fotográficas se han utilizado para detectar la radiactividad. La radiación afecta la película fotográfica de forma muy semejante a como lo hacen los rayos X. Cuanto más se expone a la radiación, más oscura es el área del negativo revelado. Las personas que trabajan con sustancias radiactivas llevan consigo placas de película fotográfica para registrar su grado de exposición a la radiación (▼ **FIGURA 21.8**).

La radiactividad también se puede detectar y medir mediante un contador Geiger. El funcionamiento de este dispositivo se basa en la ionización de la materia ocasionada por radiación. Los iones y electrones producidos por la radiación ionizante permiten la conducción de una corriente eléctrica. El diseño básico de un contador Geiger se muestra en la ► **FIGURA 21.9**. Un pulso de corriente entre el ánodo y el cilindro del metal ocurre siempre que la radiación entrante produce iones. Se cuenta cada pulso con la finalidad de estimar la cantidad de radiación.



◄ **FIGURA 21.8 Los dosímetros de placa monitorean a qué grado el individuo ha estado expuesto a radiación de alta energía.** La dosis de radiación se determina por el grado en que se vela la película fotográfica del dosímetro.



▶ **FIGURA 21.9 Dibujo esquemático de un contador Geiger.**

PIÉNSELO UN POCO

¿Los rayos alfa, beta y gamma pasarán a través de la ventana de un contador Geiger con la misma eficiencia?

Ciertas sustancias que son excitadas electrónicamente por radiación también se utilizan para detectar y medir la radiación. Por ejemplo, algunas sustancias excitadas por radiación emiten luz conforme los electrones regresan a sus estados de más baja energía. Estas sustancias tienen la propiedad conocida como *luminiscencia*. Diferentes sustancias responden a partículas distintas. Por ejemplo, el sulfuro de zinc responde a las partículas alfa. Un instrumento llamado contador de centelleo se emplea para detectar y medir la radiación, de acuerdo con los diminutos destellos de luz producidos cuando la radiación incide sobre una sustancia luminiscente. Los destellos se magnifican electrónicamente y se cuentan para medir la cantidad de radiación.

Radiotrazadores

Debido a que es posible detectar fácilmente los radioisótopos, estos se utilizan para seguir un elemento a través de sus reacciones químicas. Por ejemplo, se ha estudiado la incorporación de átomos de carbono del CO_2 en la glucosa durante la fotosíntesis utilizando CO_2 que contiene carbono-14:

$$6\,{}^{14}CO_2 + 6\,H_2O \xrightarrow[\text{Clorofila}]{\text{Luz solar}} {}^{14}C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \qquad [21.21]$$

El uso del carbono-14 como marcador ofrece evidencia experimental directa de que el dióxido de carbono del ambiente se convierte químicamente en glucosa en las plantas. Experimentos de marcado análogos utilizando el oxígeno-18 indican que el O_2 producido durante la fotosíntesis proviene del agua, y no del dióxido de carbono. Cuando es posible aislar y purificar intermediarios y productos de las reacciones, se utilizan dispositivos de detección como los contadores de centelleo, para "seguir" al radioisótopo conforme se mueve del material inicial a través de los diversos compuestos intermedios hasta el producto final. Estos tipos de experimentos son útiles para identificar las etapas elementales de un mecanismo de reacción. (Sección 14.6)

El uso de radioisótopos es posible debido a que todos los isótopos de un elemento tienen en esencia propiedades químicas idénticas. Cuando se mezcla una pequeña cantidad de radioisótopo con los isótopos estables naturales del mismo elemento, todos los isótopos experimentan juntos las mismas reacciones. La trayectoria del elemento se revela por la radiactividad del radioisótopo. Así, el radioisótopo se puede utilizar para rastrear la trayectoria del elemento y, por ello, se le conoce como **radiotrazador**.

LA QUÍMICA Y LA VIDA

APLICACIONES MÉDICAS DE LOS RADIOTRAZADORES

Los radiotrazadores se han empleado mucho como herramientas de diagnóstico en medicina. La ▼ **TABLA 21.6** menciona algunos radiotrazadores y sus usos. Estos radioisótopos se incorporan en un compuesto que se administra al paciente, en general, por vía intravenosa. El empleo de estos isótopos para diagnóstico se basa en la capacidad del compuesto radiactivo de ubicarse y concentrarse en el órgano o tejido que se desea investigar. Por ejemplo, el yodo-131 se utiliza para indagar la actividad de la glándula tiroides. Esta glándula es el único usuario importante de yodo en el cuerpo. El paciente bebe una disolución de NaI que contiene yodo-131. Solo se utiliza una pequeña cantidad para que el paciente no reciba una dosis nociva de radiactividad. Un contador Geiger colocado cerca de la tiroides, en la región del cuello, determina la capacidad de la tiroides para incorporar el yodo. Una tiroides normal absorberá en pocas horas cerca de 12% del yodo.

TABLA 21.6 • Algunos radionúclidos empleados como radiotrazadores

Núclido	Vida media	Área del cuerpo en estudio
Yodo-131	8.04 días	Tiroides
Hierro-59	44.5 días	Glóbulos rojos
Fósforo-32	14.3 días	Ojos, hígado, tumores
Tecnecio-99	6.0 horas	Corazón, huesos, hígado y pulmones
Talio-201	73 horas	Corazón, arterias
Sodio-24	14.8 horas	Sistema circulatorio

Los contadores de centelleo detectan rayos gamma

Los rayos gamma moviéndose en direcciones opuestas se generan cuando un positrón colisiona con un electrón, aniquilándose entre sí

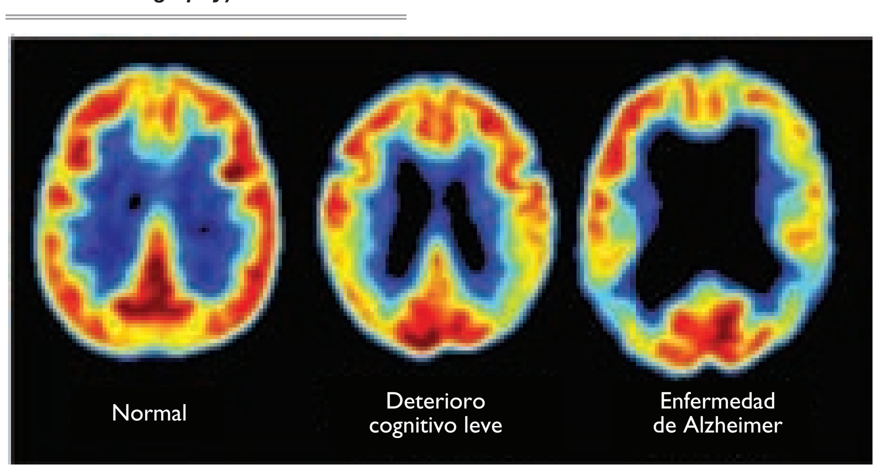
El isótopo radiactivo decae emitiendo un positrón

▲ **FIGURA 21.10 Representación esquemática de un escáner de una tomografía por emisión de positrones (PET, por las siglas de *positron emission tomography*).**

Las aplicaciones médicas de los radiotrazadores se ilustran todavía más mediante la tomografía por emisión de positrones (PET, por las siglas de *positron emission tomography*). La PET se utiliza para el diagnóstico clínico de muchas enfermedades. En este método, se inyectan al paciente los compuestos que contienen radionúclidos, los cuales se desintegran por la emisión de positrones. Estos compuestos se eligen de modo que permitan a los investigadores dar seguimiento al flujo sanguíneo, a la proporción metabólica de oxígeno y glucosa, y a otras funciones biológicas. Algunos de los trabajos más interesantes involucran el estudio del cerebro, un órgano que depende de la glucosa para obtener la mayor parte de su energía. Los cambios en cómo metaboliza este azúcar o cómo lo utiliza el cerebro indican la presencia de una enfermedad como cáncer, epilepsia, Parkinson o esquizofrenia.

El compuesto a detectar en el paciente debe marcarse con un radionúclido que sea un emisor de positrones. Los núclidos más utilizados son el carbono-11 ($t_{1/2}$ = 20.4 min), flúor-18 ($t_{1/2}$ = 110 min), oxígeno-15 ($t_{1/2}$ = 2 min) y nitrógeno-13 ($t_{1/2}$ = 10 min). Por ejemplo, la glucosa puede marcarse con carbono-11. Debido a que las vidas medias de los emisores de positrones son muy cortas, el químico debe incorporar rápidamente al radionúclido en la molécula de azúcar u otra molécula adecuada e inyectar el compuesto inmediatamente. El paciente se coloca en un instrumento que mide la emisión de positrones y construye una imagen por computadora del órgano en el que se localiza el compuesto emisor. Cuando el elemento decae, el positrón emitido rápidamente colisiona con un electrón. El positrón y el electrón son aniquilados en la colisión, produciéndose dos rayos gamma que se mueven en direcciones opuestas. Los rayos gamma son detectados por un anillo circular de contadores de centelleo (◀ **FIGURA 21.10**). Como los rayos se mueven en direcciones opuestas, pero se generaron en el mismo lugar al mismo tiempo, es posible localizar exactamente el punto en el cuerpo donde se desintegró el isótopo radiactivo. La naturaleza de esta imagen muestra indicios de la presencia de una enfermedad o de otra anormalidad, y ayuda a los investigadores médicos a comprender cómo una enfermedad específica afecta el funcionamiento del cerebro. Por ejemplo, las imágenes que se presentan en la ◀ **FIGURA 21.11** revelan que los niveles de actividad en los cerebros de los pacientes con la enfermedad de Alzheimer son diferentes de los niveles en aquellos sin la enfermedad.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 21.53 y 21.54



◀ **FIGURA 21.11 La tomografía por emisión de positrones (PET), al realizar un escaneo, muestra los niveles del metabolismo de la glucosa en el cerebro.** Los colores rojo y amarillo indican los niveles más altos de metabolismo de la glucosa.

21.6 CAMBIOS DE ENERGÍA EN LAS REACCIONES NUCLEARES

Las energías asociadas con las reacciones nucleares se pueden analizar con la ayuda de la famosa ecuación de Einstein, la cual relaciona la masa y la energía:

$$E = mc^2 \qquad [21.22]$$

En esta ecuación, E significa energía, m masa y c la velocidad de la luz, 2.9979×10^8 m/s. Esta ecuación establece que la masa y la energía de un objeto son proporcionales. Si un sistema pierde masa, pierde energía (exotérmico); si gana masa, gana energía (endotérmico). Debido a que la constante de proporcionalidad de la ecuación, c^2, es un número muy grande, incluso cambios pequeños en la masa van acompañados por grandes cambios de energía.

Los cambios de masa en las reacciones químicas son muy pequeños para poder detectarlos. Por ejemplo, el cambio de masa asociado con la combustión de 1 mol de CH_4 (un proceso exotérmico) es -9.9×10^{-9} g. Como el cambio de masa es demasiado pequeño, es posible tratar a las reacciones químicas como si la masa se conservara.

Los cambios de masa y los cambios de energía asociados en las reacciones nucleares son mucho mayores que aquellos de las reacciones químicas. Por ejemplo, el cambio de masa que acompaña a la desintegración radiactiva de un mol de uranio-238 es 50,000 veces mayor que el correspondiente a la combustión de 1 mol de CH_4. Considere el cambio de energía en la reacción nuclear

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

Los núcleos de esta reacción tienen las siguientes masas: $^{238}_{92}$U, 238.0003 uma; $^{234}_{90}$Th, 233.9942 uma y $^{4}_{2}$He, 4.0015 uma. El cambio de masa, Δm, es la masa total de los productos menos la masa total de los reactivos. Entonces, el cambio de masa para la desintegración de un mol de uranio-238 se puede expresar en gramos:

$$233.9942 \text{ g} + 4.0015 \text{ g} - 238.0003 \text{ g} = -0.0046 \text{ g}$$

El hecho de que el sistema haya perdido masa indica que el proceso es exotérmico. Todas las reacciones nucleares espontáneas son exotérmicas.

El cambio de energía por mol asociado con esta reacción es

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta(mc^2) = c^2\,\Delta m \\ &= (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2(-0.0046 \text{ g})\left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\right) \\ &= -4.1 \times 10^{11}\,\frac{\text{kg-m}^2}{\text{s}^2} = -4.1 \times 10^{11}\text{ J}\end{aligned}$$

Observe que el Δm se debe convertir a kilogramos, la unidad de masa del SI, para obtener ΔE en joules, la unidad de la energía del SI. El signo negativo del cambio de energía indica que se libera energía en la reacción; en este caso, ¡más de 400 mil millones de joules por mol de uranio!

EJERCICIO RESUELTO 21.9 **Cálculo del cambio de masa en una reacción nuclear**

H¿Cuánta energía se pierde o se gana cuando un mol de cobalto-60 experimenta una desintegración beta: $^{60}_{27}\text{Co} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{60}_{28}\text{Ni}$? La masa del átomo de $^{60}_{27}$Co es 59.933819 uma y la del átomo de $^{60}_{28}$Ni uma.

SOLUCIÓN

Análisis Debemos calcular el cambio de energía de una reacción nuclear.

Estrategia Primero hay que calcular el cambio de masa en el proceso. Se tienen las masas atómicas, pero se necesitan las masas de los núcleos en la reacción. Estas se calculan tomando en cuenta las masas de los electrones que contribuyen a las masas atómicas.

Solución Un átomo de $^{60}_{27}$Co tiene 27 electrones. La masa de un electrón es 5.4858×10^{-4} uma. (Véase la lista de constantes fundamentales en la tercera de forros). Se resta la masa de los 27 electrones de la masa del *átomo* de $^{60}_{27}$Co para encontrar la masa del *núcleo* $^{60}_{27}$Co:

$$59.933819 \text{ uma} - (27)(5.4858 \times 10^{-4} \text{ uma}) = 59.919007 \text{ uma (o 59.919007 g/mol)}$$

Asimismo, para el $^{60}_{28}Ni$, la masa del núcleo es

$$59.930788 \text{ uma} - (28)(5.4858 \times 10^{-4} \text{ uma}) = 59.915428 \text{ uma (o 59.915428 g/mol)}$$

El cambio de masa en la reacción nuclear es la masa total de los productos menos la masa del reactivo:

$$\begin{aligned}\Delta m &= \text{masa del electrón} + \text{masa } ^{60}_{28}\text{Ni núcleo} - \text{masa del núcleo } ^{60}_{27}\text{Co nucleus}\\ &= 0.00054858 \text{ uma} + 59.915428 \text{ uma} - 59.919007 \text{ uma}\\ &= -0.003030 \text{ uma}\end{aligned}$$

Entonces, cuando se desintegra un mol de cobalto-60,

$$\Delta m = -0.003030 \text{ g}$$

Como la masa disminuye ($\Delta m < 0$), se libera energía ($\Delta E < 0$). La cantidad de energía liberada *por mol* de cobalto-60 se calcula mediante la ecuación 21.22:

$$\begin{aligned}\Delta E &= c^2 \Delta m\\ &= (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2(-0.003030 \text{ g})\left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\right)\\ &= -2.723 \times 10^{11} \frac{\text{kg-m}^2}{\text{s}^2} = -2.723 \times 10^{11} \text{ J}\end{aligned}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La emisión de positrones del ^{11}C, $^{11}_{6}C \longrightarrow ^{11}_{5}B + ^{0}_{1}e$, ocurre con la liberación de 2.87×10^{11} J por mol de ^{11}C. ¿Cuál es el cambio de masa por mol de ^{11}C en esta reacción nuclear? Las masas de ^{11}B y ^{11}C son 11.009305 y 11.011434 uma, respectivamente.

Respuesta: -3.19×10^{-3} g

Energías de enlace nuclear

En la década de 1930, los científicos descubrieron que las masas de los núcleos siempre son menores que las masas de los nucleones individuales que los constituyen. Por ejemplo, el núcleo de helio-4 tiene una masa de 4.00150 uma. La masa de un protón es 1.00728 uma y la de un neutrón es 1.00866 uma. Como consecuencia, dos protones y dos neutrones tienen una masa total de 4.03188 uma:

$$\begin{aligned}\text{Masa de dos protones} &= 2(1.00728 \text{ uma}) = 2.01456 \text{ uma}\\ \text{Masa de dos neutrones} &= 2(1.00866 \text{ uma}) = \underline{2.01732 \text{ uma}}\\ \text{Masa total} &= 4.03188 \text{ uma}\end{aligned}$$

La masa de los nucleones individuales es de 0.03038 uma mayor que la del núcleo de helio-4:

$$\begin{aligned}\text{Masa de dos protones y dos neutrones} &= 4.03188 \text{ uma}\\ \text{Masa del núcleo } ^{4}_{2}\text{He} &= \underline{4.00150 \text{ uma}}\\ \text{Diferencia de masa } \Delta m &= 0.03038 \text{ uma}\end{aligned}$$

La diferencia de masa entre un núcleo y los nucleones que lo constituyen se conoce como **defecto de masa**. El origen del defecto de masa se explica fácilmente si consideramos que es necesario agregar energía a un núcleo para dividirlo en protones y neutrones separados:

$$\text{Energía} + ^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow 2\,^{1}_{1}\text{p} + 2\,^{1}_{0}\text{n} \qquad [21.23]$$

La adición de energía a un sistema debe acompañarse con un aumento proporcional de masa. El cambio de masa para la conversión del helio-4 en nucleones separados es $\Delta m = 0.03038$ uma. Por lo tanto, la energía necesaria para este proceso es

$$\begin{aligned}\Delta E &= c^2 \Delta m\\ &= (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2(0.03038 \text{ uma})\left(\frac{1 \text{ g}}{6.022 \times 10^{23} \text{ uma}}\right)\left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\right)\\ &= 4.534 \times 10^{-12} \text{ J}\end{aligned}$$

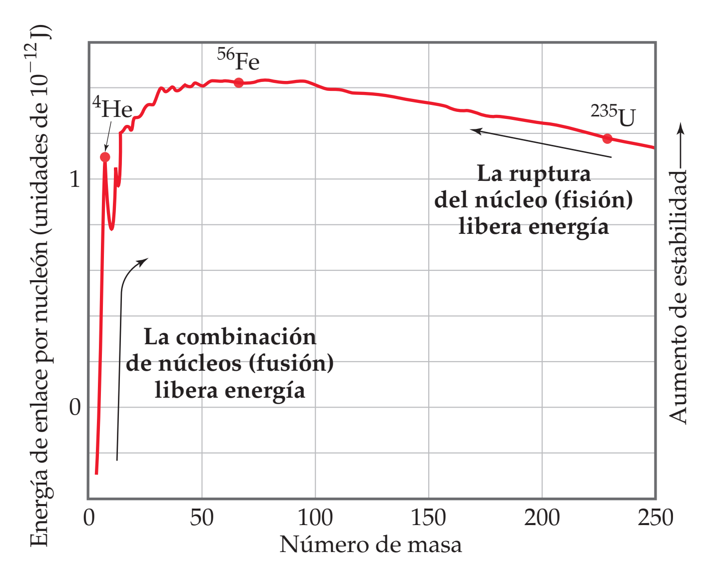
La energía necesaria para separar un núcleo en sus nucleones individuales se conoce como **energía de enlace nuclear**. El defecto de masa y la energía de enlace nuclear para tres elementos se comparan en la ▶ **TABLA 21.7**.

TABLA 21.7 • Defectos de masa y energías de enlace para tres núcleos

Núcleo	Masa del núcleo (uma)	Masa de nucleones individuales (uma)	Defecto de masa (uma)	Energía de enlace (J)	Energía de enlace por nucleón (J)
${}^{4}_{2}He$	4.00150	4.03188	0.03038	4.53×10^{-12}	1.13×10^{-12}
${}^{56}_{26}Fe$	55.92068	56.44914	0.52846	7.90×10^{-11}	1.41×10^{-12}
${}^{238}_{92}U$	238.00031	239.93451	1.93420	2.89×10^{-10}	1.21×10^{-12}

PIÉNSELO UN POCO

La masa atómica del hierro-56 es 55.93494 uma. ¿Por qué este número es diferente de la masa del núcleo que se presenta en la tabla 21.7?





▲ **FIGURA 21.12 Energías de enlace nuclear.** La energía de enlace promedio por nucleón se incrementa inicialmente conforme crece el número de masa; después, disminuye lentamente. Debido a estas tendencias, la fusión de los núcleos ligeros y la fisión de los núcleos pesados son procesos exotérmicos.

Los valores de las energías de enlace por nucleón se pueden utilizar para comparar las estabilidades de diferentes combinaciones de nucleones (como 2 protones y 2 neutrones organizados como ${}^{4}_{2}He$ o 2 ${}^{2}_{1}H$). La ◀ **FIGURA 21.12** muestra la energía de enlace promedio por nucleón graficada en función del número de masa. Al principio, la energía de enlace por nucleón aumenta en magnitud conforme crece el número de masa, llegando aproximadamente a 1.4×10^{-12} J en el caso de los núcleos cuyos números de masa se encuentran en las cercanías del hierro-56. Después disminuye lentamente hasta alrededor de 1.2×10^{-12} J en el caso de los núcleos muy pesados. Esta tendencia indica que los núcleos de números de masa intermedios se encuentran más unidos (y por consiguiente, son más estables) que aquellos con números de masa más pequeños o más grandes.

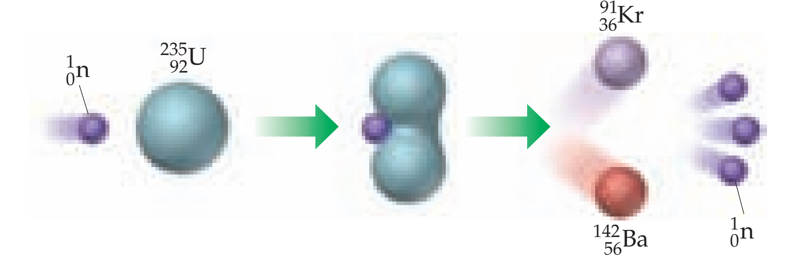
Esta tendencia tiene dos consecuencias importantes: primero, los núcleos pesados ganan estabilidad y, por lo tanto, liberan energía si se fragmentan en dos núcleos de tamaño mediano. Este proceso, conocido como **fisión**, se utiliza para generar energía en las plantas de energía nuclear. Segundo, se liberan cantidades de energía incluso más grandes si se combinan o se fusionan núcleos muy ligeros para obtener núcleos más pesados. Este proceso de **fusión** es el proceso esencial de la producción de energía en el Sol.

PIÉNSELO UN POCO

¿La fusión de dos núcleos estables que tienen números de masa en las cercanías de 100 podría ocasionar un proceso de liberación de energía?

21.7 ENERGÍA NUCLEAR: FISIÓN

Las plantas comerciales de energía nuclear y la mayor parte del armamento nuclear dependen del proceso de fisión nuclear para su funcionamiento. La primera fisión nuclear descubierta fue la del uranio-235. Este núcleo, al igual que los del uranio-233 y plutonio-239, se fisionan cuando son bombardeados por un neutrón de lento movimiento (▼ **FIGURA 21.13**).*



▶ **FIGURA 21.13 Diagrama de la fisión del uranio-235.** Esto es solo uno de los muchos patrones de fisión. En esta reacción se producen 3.5×10^{-11} J de energía por núcleo de ^{235}U.

*Es posible inducir la fisión de otros núcleos pesados. Sin embargo, estos tres son los únicos de importancia práctica.

Un núcleo pesado puede dividirse de muchas maneras. Por ejemplo, dos formas en las que se divide el núcleo de uranio-235 son

$$ {}^{1}_{0}n + {}^{235}_{92}U \rightarrow {}^{137}_{52}Te + {}^{97}_{40}Zr + 2\,{}^{1}_{0}n \quad [21.24] $$

$$ {}^{1}_{0}n + {}^{235}_{92}U \rightarrow {}^{142}_{56}Ba + {}^{91}_{36}Kr + 3\,{}^{1}_{0}n \quad [21.25] $$

Se han encontrado más de 200 isótopos de 35 elementos entre los productos de la fisión del uranio-235. La mayoría de ellos son radiactivos.

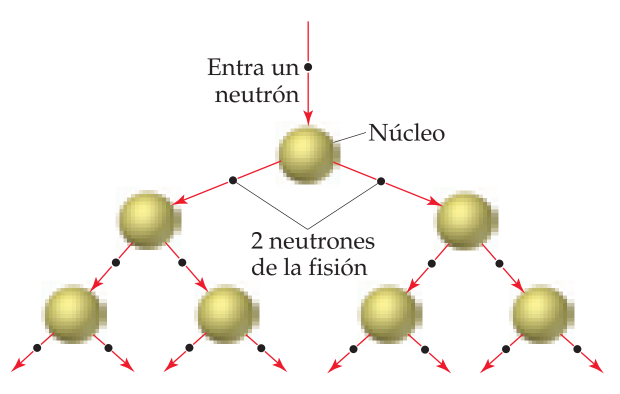
Los neutrones lentos se requieren en la fisión porque el proceso implica la absorción inicial del neutrón por el núcleo. Con frecuencia, el núcleo resultante más masivo es inestable y experimenta fisión espontáneamente. Los neutrones rápidos tienden a rebotar en el núcleo, y ocurre poca fisión.

Observe que los coeficientes de los neutrones producto en las ecuaciones 21.24 y 21.25 son 2 y 3. En promedio, se producen 2.4 neutrones por cada fisión de un núcleo de uranio-235. Si una fisión produce dos neutrones, estos pueden ocasionar dos fisiones adicionales, cada una de las cuales produce dos neutrones. Los cuatro neutrones liberados producen cuatro fisiones, y así sucesivamente, como se muestra en la ▶ **FIGURA 21.14**. El número de fisiones y la energía liberada se intensifican con rapidez, y si el proceso no se controla, el resultado es una explosión violenta. Las reacciones que se multiplican de esta forma se conocen como **reacciones en cadena**.

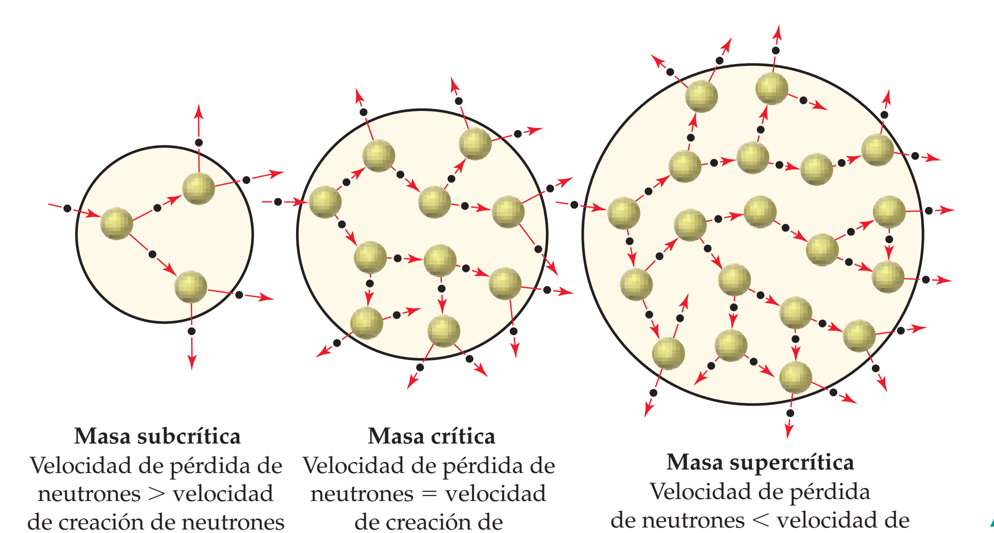
Para que ocurra una reacción de fisión en cadena, la muestra de un material capaz de fisionarse debe tener una cierta masa mínima. De lo contrario, los neutrones escapan de la muestra antes de tener la oportunidad de impactar a otros núcleos y ocasionar fisiones adicionales. La cantidad de material a fisionarse que es lo suficientemente grande para mantener la reacción en cadena con una velocidad constante de fisión se conoce como **masa crítica**. Cuando está presente una masa crítica de material, en promedio, un neutrón de cada fisión es efectivo para producir otra fisión; así, la fisión continúa a una velocidad constante y controlable. La masa crítica del uranio-235 es de aproximadamente 50 kg para una esfera del metal.*

Si está presente más de una masa crítica de material fisionable, muy pocos neutrones escapan. La reacción en cadena entonces multiplica el número de fisiones, lo que puede ocasionar una explosión nuclear. Al exceso de una masa crítica se le conoce como **masa supercrítica**. La ▼ **FIGURA 21.15** muestra el efecto de la masa sobre una reacción de fisión.

La ▶ **FIGURA 21.16** muestra un diagrama esquemático de la primera bomba atómica empleada con fines bélicos, la bomba lanzada sobre Hiroshima, Japón, el 6 de agosto de 1945.



▲ **FIGURA 21.14 Reacción de fisión en cadena.**



▲ **FIGURA 21.15 Fisión subcrítica, crítica y supercrítica.**

Blanco subcrítico de U-235
Cuña subcrítica de U-235
Explosivo químico

▲ **FIGURA 21.16 Diseño de una bomba atómica.** Se utiliza un explosivo convencional para juntar dos masas subcríticas y así formar una masa supercrítica.

*El valor exacto de la masa crítica depende de la forma de la sustancia radiactiva. La masa crítica puede reducirse si el radioisótopo es rodeado por un material que refleje algunos neutrones.

UNA MIRADA DE CERCA

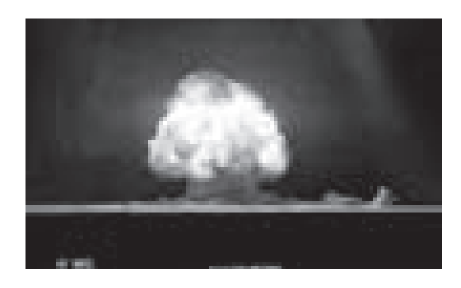
EL AMANECER DE LA ERA NUCLEAR

La fisión del uranio-235 se logró por primera vez a finales de la década de 1930, por Enrico Fermi y sus colegas en Roma, y poco tiempo después por Otto Hahn y sus colaboradores en Berlín. Ambos grupos intentaban producir elementos transuránicos. En 1938, Hahn identificó el bario entre sus productos de reacción. Esta observación lo desconcertó y se cuestionó que realmente se tratara de tal elemento, ya que la presencia del bario era muy inesperada. Envió una carta detallada en la que describía sus experimentos a Lise Meitner, una ex colaboradora, quien se había visto obligada a salir de Alemania debido al antisemitismo del Tercer Reich y que, para entonces, vivía en Suecia. Ella supuso que el experimento de Hahn indicaba que estaba ocurriendo un nuevo proceso nuclear, en el que el uranio-235 se dividía. Llamó a este proceso *fisión nuclear*.

Meitner comunicó tal descubrimiento a su sobrino, Otto Frisch, un físico que trabajaba en el instituto de Niels Bohr en Copenhague. Frisch repitió el experimento, verificó las observaciones de Hahn y encontró que intervenían grandes energías. En enero de 1939, Meitner y Frisch publicaron un breve artículo que describía la reacción. En marzo de 1939, Leo Szilard y Walter Zinn, de la Universidad de Columbia, descubrieron que se producen más neutrones que los que se utilizan en cada fisión. Como se ha visto, este resultado permite que ocurra una reacción en cadena.

La noticia de tales descubrimientos y una advertencia de su uso potencial en dispositivos explosivos se difundió con rapidez entre la comunidad científica. Varios científicos lograron persuadir a Albert Einstein, el científico más famoso de la época, para que escribiera una carta al presidente Franklin D. Roosevelt explicándole las implicaciones de estos descubrimientos. La carta de Einstein, escrita en agosto de 1939, describía las posibles aplicaciones militares de la fisión nuclear y enfatizaba el peligro que implicarían las armas basadas en la fisión si los nazis llegaban a desarrollarlas. Roosevelt juzgó como imperativo el que Estados Unidos investigara la posibilidad de disponer de dichas armas. A finales de 1941 se tomó la decisión de construir una bomba con base en la reacción de fisión. Comenzó entonces un enorme proyecto de investigación, conocido como “Proyecto Manhattan”.

El 2 de diciembre de 1942 se logró la primera reacción de fisión en cadena artificial autosustentada en una cancha de squash abandonada de la Universidad de Chicago. Este logro dio lugar al desarrollo de la primera bomba atómica en el Laboratorio Nacional de Los Álamos, en Nuevo México, en julio de 1945 (▼ **FIGURA 21.17**). En agosto de 1945, Estados Unidos dejó caer bombas atómicas sobre dos ciudades japonesas, Hiroshima y Nagasaki. La era nuclear se había iniciado.



▲ **FIGURA 21.17 La prueba Trinity de la primera bomba atómica desarrollada durante la Segunda Guerra Mundial.** La primera explosión nuclear producida por el hombre ocurrió el 16 de julio de 1945, en la zona de pruebas de Alamogordo, Nuevo México.

Para que se efectúe una reacción de fisión, dos masas subcríticas de uranio-235 se unen de golpe mediante explosivos químicos. Las masas combinadas del uranio forman una masa supercrítica, lo que da origen a una rápida e incontrolada reacción en cadena y, al final, a una explosión nuclear. La energía liberada por la bomba que se dejó caer en Hiroshima fue equivalente a la de 20,000 toneladas de TNT (por lo que se le conoce como bomba de *20 kilotones*). Por desgracia, el diseño elemental de una bomba atómica basada en la fisión es muy sencillo, y los materiales capaces de fisionarse están al alcance de cualquier nación con un reactor nuclear. La combinación de sencillez en el diseño y disponibilidad de los materiales dio por resultado la proliferación de armas atómicas.

Reactores nucleares

Las plantas de energía nuclear utilizan la fisión nuclear para generar energía. El núcleo de un reactor nuclear típico consta de cuatro componentes principales: las barras de combustible, las varillas de control, un moderador y un refrigerante primario (◀ **FIGURA 21.18**). El combustible es una sustancia fisionable, como el uranio-235. La abundancia natural del uranio-235 es de solo 0.7%, un porcentaje muy bajo para sustentar una reacción en cadena en la mayoría de los reactores. Por lo tanto, el contenido de ^{235}U debe enriquecerse entre un 3 y un 5% para emplearse en un reactor. Las *barras de combustible* contienen uranio enriquecido en la forma de pastillas de UO_2 en tubos de circonio o de acero inoxidable.

Las *barras de control* están compuestas de materiales que absorben neutrones, como el cadmio o el boro. Estas varillas regulan el flujo de neutrones de manera que la reacción nuclear en cadena sea autosustentable, y a la vez evita que el núcleo del reactor se sobrecaliente.*

La probabilidad de que un neutrón inicie la fisión de un núcleo de ^{235}U depende de la velocidad del neutrón. Los neutrones producidos por fisión tienen altas velocidades (usualmente

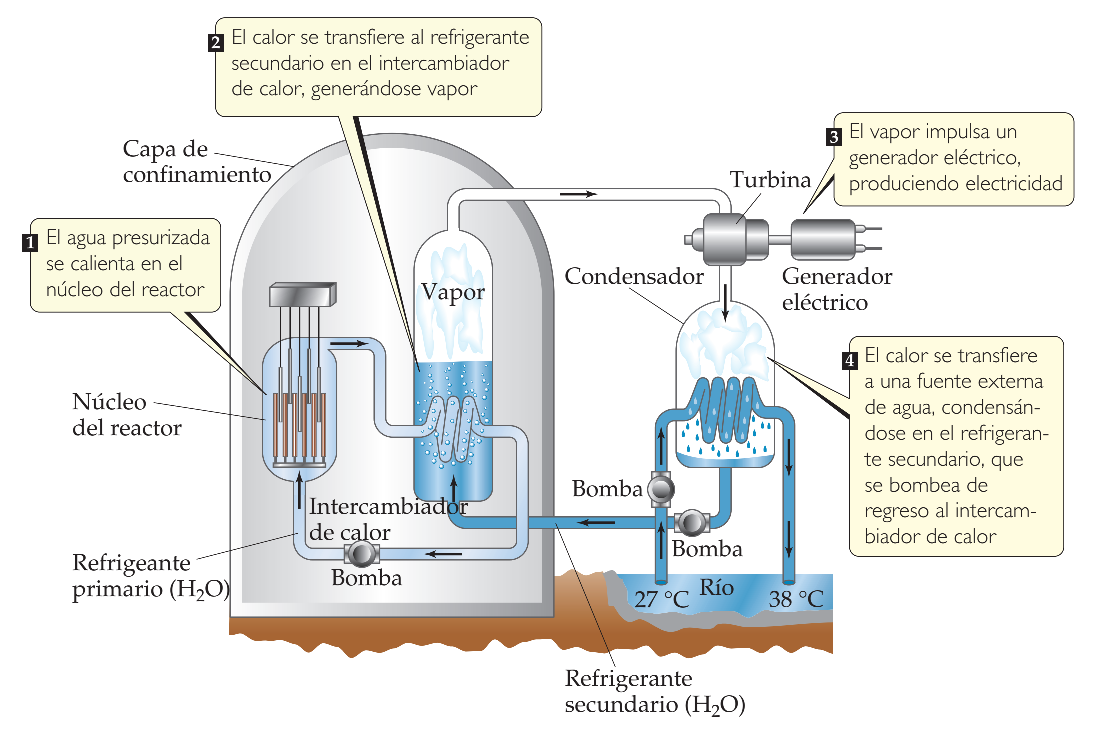
Impulsor de las barras de control
Barras de control
Barras de combustible
El agua actúa como moderador y como refrigerante

▲ **FIGURA 21.18 Diagrama del núcleo de un reactor de agua presurizada.**

*El núcleo del reactor no puede alcanzar niveles supercríticos y explotar con la violencia de una bomba atómica porque la concentración de uranio-235 es demasiado baja. Sin embargo, si el núcleo se sobrecalienta, el daño podría ser suficiente para ocasionar la liberación de materiales radiactivos al ambiente.

IMAGINE

¿Por qué las plantas nucleares generalmente están localizadas cerca de un gran depósito de agua?



▲ **FIGURA 21.19 Diseño básico de una planta de energía nuclear por agua presurizada.**

en exceso de 10,000 km/s). La función del *moderador* es frenar a los neutrones (a velocidades de unos cuantos kilómetros por segundo) para que los núcleos fisionables puedan capturarlos más fácilmente. Normalmente, el moderador es agua o grafito.

El *refrigerante primario* es una sustancia que transporta el calor generado por la reacción en cadena nuclear, alejando el calor del núcleo del reactor. En un *reactor de agua presurizada*, cuyo diseño es el más común comercialmente, el agua actúa como moderador y como refrigerante primario.

El diseño de una planta de energía nuclear es básicamente el mismo que el de una planta de energía que quema combustible fósil (con excepción de que el quemador se reemplaza por un núcleo de reactor). El diseño de la planta de energía nuclear que se muestra en la ▲ **FIGURA 21.19**, con reactor de agua presurizada, es el más utilizado en la actualidad. El refrigerante primario pasa a través del núcleo del reactor en un sistema cerrado, que reduce la posibilidad de que los productos radiactivos escapen del núcleo. Como medida de seguridad adicional, el reactor está rodeado por concreto reforzado, *capa de confinamiento*, para proteger de la radiación al personal y a los residentes cercanos, así como para proteger al reactor de fuerzas externas. Después de pasar a través del núcleo del reactor, el refrigerante primario está muy caliente y pasa por un intercambiador de calor donde buena parte de su calor se transfiere a un *refrigerante secundario*, convirtiendo a este en un vapor de alta presión que se utiliza para impulsar una turbina. Entonces, el refrigerante secundario se condensa por transferencia de calor a una fuente externa de agua, como un río o lago.

Aproximadamente dos tercios de todos los reactores comerciales son reactores de agua presurizada, pero existen diversas variaciones sobre este diseño básico, cada una con sus ventajas y desventajas. Un *reactor de agua hirviendo* genera vapor al hervir el refirgerante primario; así, no es necesario el refrigerante secundario. Los reactores de agua a presión y los reactores de agua hirviendo se conocen colectivamente como *reactores de agua ligera* porque utilizan H_2O como moderador y como refrigerante primario. Un *reactor de agua pesada* emplea D_2O (D = deuterio, ^2H) como moderador y como refrigerante primario, y un *reactor enfriado por gas* emplea un gas, usualmente CO_2, como refrigerante primario y grafito como el moderador. El uso de D_2O o de grafito como moderador tiene la ventaja de que ambas sustancias absorben menos neutrones que el H_2O. En consecuencia, el combustible uranio no necesita ser enriquecido (aunque el reactor también puede funcionar con combustible enriquecido).

Capa de grafito
Partículas de combustible incrustadas
6 cm
Vista de la sección transversal
Grafito
Carburo de silicio
Amortiguador de carbono poroso
Núcleo de combustible UO_2
~1 mm
Partícula de combustible recubierto

▶ FIGURA 21.20 Esferas de combustible empleadas en un reactor de lecho empedrado de alta temperatura. La imagen de la derecha proviene de un microscopio óptico y corresponde a una partícula de combustible.

En un *reactor de lecho empedrado de alta temperatura*, los elementos de combustible son esferas casi del tamaño de una naranja (▲ **FIGURA 21.20**). Las esferas son de grafito, el cual actúa como moderador y miles de minúsculas partículas combustible están incrustadas en el interior de cada esfera. Cada partícula combustible es un núcleo de material capaz de fisionarse, generalmente ^{235}U en la forma de UO_2, rodeado por carbono y un recubrimiento de material cerámico, como el SiC. Cientos de miles de estas esferas son empacadas en el núcleo del reactor, y el gas helio, el cual actúa como el refrigerante primario, fluye a través de las esferas empacadas. El núcleo del reactor opera a temperaturas considerablemente más altas que aquellas en un reactor de agua ligera, aproximándose a 950 °C. Un reactor de lecho empedrado no está sujeto a explosiones del vapor y no necesita apagarse para recargarse. Los ingenieros pueden sacar algunos empedrados del fondo del núcleo del reactor y adicionar empedrados útiles a la parte superior de la pila. Este diseño es relativamente nuevo y aún no está en uso comercial.

Desecho nuclear

Los productos de fisión que se acumulan durante el funcionamiento del reactor disminuyen la eficiencia del reactor para capturar neutrones. Por esta razón, los reactores comerciales actuales deben detenerse periódicamente para reemplazar o reprocesar el combustible nuclear. Cuando se extraen las barras de combustible del reactor, inicialmente son muy radiactivas. En un principio se pensó en almacenarlas por varios meses en estanques en el lugar del reactor, para permitir la desintegración de núcleos radiactivos de vida corta. Después serían transportados en contenedores protegidos hacia plantas de reprocesamiento donde el combustible sería separado de los productos de fisión. Sin embargo, estas plantas de reprocesamiento adolecen de problemas operacionales; en Estados Unidos existe una gran oposición al transporte de desechos nucleares por las carreteras de la nación.

Incluso si se superaran las dificultades de transporte, el alto nivel de radiactividad del combustible agotado hace que su reprocesamiento sea una operación peligrosa. Actualmente en Estados Unidos, las barras de combustibles agotadas tan solo se mantienen almacenadas en el lugar del reactor. Sin embargo, el combustible nuclear agotado se reprocesa en Francia, Rusia, Reino Unido, India y Japón.

El almacenamiento representa un problema importante debido a que los productos de fisión son extremadamente radiactivos. Se estima que se necesitan 20 vidas medias para que su radiactividad alcance los niveles aceptables para la exposición biológica. Considerando la vida media de 28.8 años del estroncio-90, uno de los productos más peligrosos y de más larga duración, los desechos deben almacenarse durante 600 años. El plutonio-239 es uno de los subproductos presentes en las barras de combustible agotadas. Se forma cuando el uranio-238 absorbe un neutrón, seguido por dos emisiones beta sucesivas. (Recuerde que la mayor parte del uranio de las barras de combustible es uranio-238). Si se procesan las barras de combustible, se recupera bastante plutonio-239 ya que puede utilizarse como combustible nuclear. Sin embargo, si no se extrae el plutonio, el almacenamiento de las barras de combustible debe prolongarse mucho tiempo, debido a que el plutonio-239 tiene una vida media de 24,000 años.

Un método para obtener más energía de las fuentes de uranio existentes y reducir potencialmente los desechos radiactivos es un *reactor reproductor rápido*. Este reactor se llama así porque produce más material fisionable que el que consume. El reactor opera sin un moderador, lo cual significa que los neutrones empleados no se frenan. Con la finalidad de capturar los neutrones rápidos, el combustible debe estar altamente enriquecido con uranio-

235 y plutonio-239. El agua no se puede utilizar como refrigerante primario porque moderaría a los neutrones, de manera que se utiliza un metal líquido, por lo general, sodio. El núcleo está rodeado por una manta de uranio-238 que captura neutrones que escapan del núcleo, produciendo plutonio-239 en el proceso. Luego, el plutonio puede separarse mediante reprocesamiento y emplearse como combustible en un futuro ciclo.

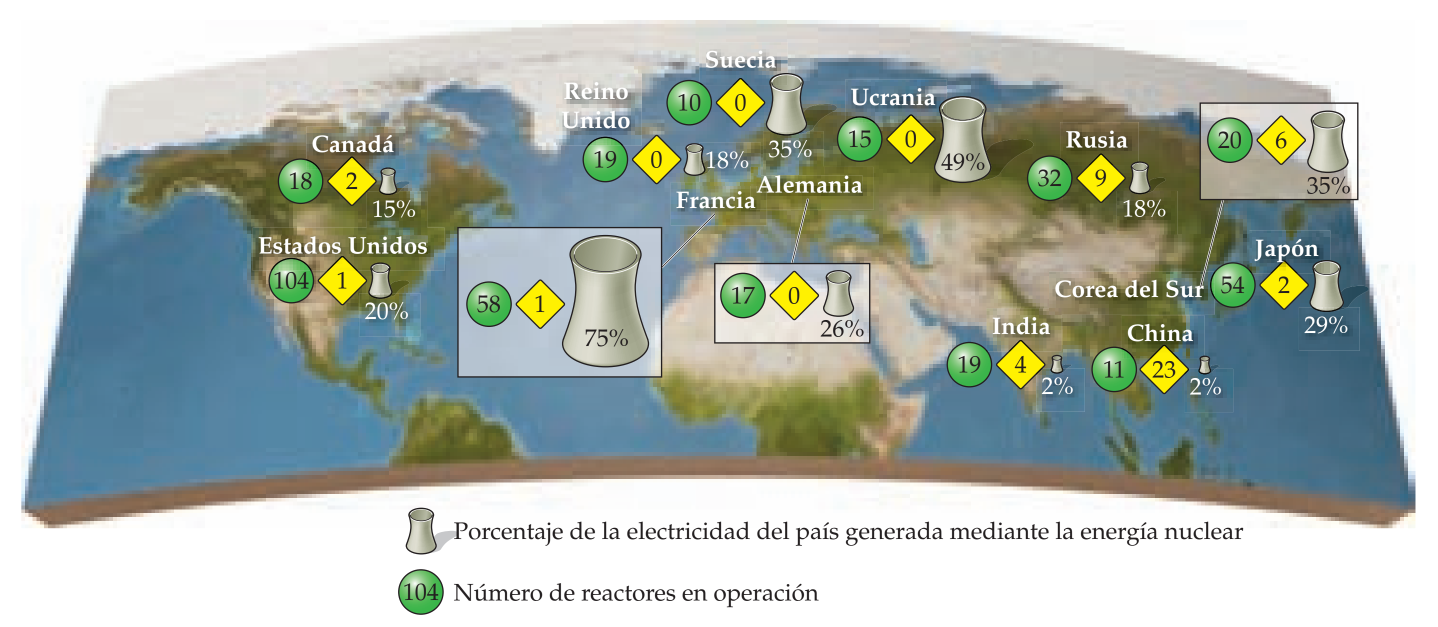
Como los neutrones rápidos son más efectivos en el decaimiento de muchos núclidos radiactivos, el material separado del uranio y del plutonio durante el reprocesamiento es menos radiactivo que los desechos de otros reactores. Sin embargo, la generación de niveles relativamente altos de plutonio, aunada a la necesidad de reprocesar, genera problemas de proliferación nuclear. Así, los factores políticos más los incesantes problemas de seguridad y los altos costos operacionales hacen que los reactores reproductores rápidos sean poco comunes.

En la actualidad se realizan muchas investigaciones dirigidas al manejo de los desechos radiactivos. Las posibilidades más atractivas parecen ser la formación de vidrio, cerámicos o piedras sintéticas a partir de los desechos, como un medio de inmovilizarlos. Entonces estos materiales sólidos se colocarían en contenedores de alta resistencia a la corrosión y de gran durabilidad, y enterrarían a grandes profundidades bajo tierra. El Departamento de Energía (DOE) de Estados Unidos designó al Monte Yucca en Nevada como un sitio de depósito, y en ese lugar se ha hecho una construcción muy grande. Sin embargo, al momento de escribir este libro, la DOE dejó en claro públicamente que el Monte Yucca no se utilizará para almacenar los desechos, aunque algunos miembros del Congreso están impugnando esta decisión. No está clara la solución a largo plazo del almacenamiento de los desechos nucleares en Estados Unidos. Cualquiera que sea la solución que finalmente se apruebe, debe garantizarse que los sólidos y sus contenedores no se agrietarán debido al calor generado por la desintegración nuclear, lo que permitiría que la radiactividad encontrara su camino hacia los mantos subterráneos de agua.

A pesar de todas estas dificultades, la energía nuclear está teniendo un modesto retorno como una fuente de energía. La amenaza del calentamiento global ha impulsado a algunas organizaciones a proponer la energía nuclear como una importante fuente de energía en el futuro. La gran demanda de energía en los países asiáticos en desarrollo ha impulsado un aumento en la construcción de nuevas plantas nucleares en esa parte del mundo (▼ **FIGURA 21.21**).

IMAGINE

¿Qué país tiene la mayoría de los reactores en operación? ¿Qué país tiene la mayoría de los reactores en construcción? ¿Qué país genera el más alto porcentaje de su electricidad mediante la energía nuclear?



▲ **FIGURA 21.21 Número de reactores en operación y en construcción para los países con las mayores capacidades de generación de energía nuclear.**

21.8 ENERGÍA NUCLEAR: FUSIÓN

La energía se produce cuando los núcleos ligeros se fusionan para formar núcleos más pesados. Las reacciones de este tipo son responsables de la energía producida por el Sol. Estudios espectroscópicos indican que la masa del Sol se compone en un 73% de H, 26% de He y solo 1% de los demás elementos. Entre los numerosos procesos de fusión que se cree que ocurren se encuentran las siguientes reacciones:

$$ {}^{1}_{1}H + {}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{2}_{1}H + {}^{0}_{1}e \qquad [21.26]$$

$$ {}^{1}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He \qquad [21.27]$$

$$ {}^{3}_{2}He + {}^{3}_{2}He \longrightarrow {}^{4}_{2}He + 2\,{}^{1}_{1}H \qquad [21.28]$$

$$ {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{0}_{1}e \qquad [21.29]$$

La fusión es una fuente de energía atractiva debido a la disponibilidad de isótopos ligeros en la Tierra y porque los productos de la fusión generalmente no son radiactivos. A pesar de este hecho, la fusión no se utiliza en la actualidad para generar energía. El problema es que, para fusionar dos núcleos, se necesitan temperaturas y presiones muy altas para superar la repulsión electrostática entre ellos. Por ello, las reacciones de fusión también se conocen como **reacciones termonucleares**. La temperatura más baja requerida para cualquier fusión es cercana a 40,000,000 K, la temperatura necesaria para fusionar deuterio y tritio:

$$ {}^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n \qquad [21.30]$$

Estas temperaturas elevadas se han alcanzado mediante una bomba atómica para iniciar la fusión. Este es el principio que subyace en la bomba termonuclear o de hidrógeno. Sin embargo, tal método es inaceptable para una planta de generación de energía.*

Antes de que la fusión se convierta en una fuente de energía práctica, habrá que superar muchos problemas. Además de las temperaturas elevadas que se necesitan para iniciar la reacción, existe el problema de confinarla. Ningún material estructural conocido es capaz de soportar las enormes temperaturas necesarias para la fusión. La investigación se ha centrado en el uso de un reactor llamado *tokamak*, el cual utiliza campos magnéticos fuertes para contener y calentar la reacción. En un tokamak se alcanzan temperaturas cercanas a los 100,000,000 K. Por desgracia, los científicos aún no han podido generar más energía que la consumida durante un periodo de tiempo sostenido.

21.9 RADIACIÓN EN EL AMBIENTE Y EN LOS SISTEMAS VIVOS

Existe un constante bombardeado de radiación de fuentes naturales y artificiales. Se está expuesto a la radiación infrarroja, ultravioleta y visible del Sol; además, a las ondas de radio de las estaciones de radio y televisión, a las microondas de los hornos de microondas, y a los rayos X de diversos procedimientos médicos, así como a la radiactividad de materiales naturales (▶ **TABLA 21.8**). Es necesario comprender las distintas energías de estos tipos de radiación para conocer sus diferentes efectos sobre la materia.

Cuando la materia absorbe radiación, la energía de la radiación puede ocasionar la excitación o ionización de la materia. En general, la radiación que ocasiona la ionización, conocida como **radiación ionizante**, es más dañina para los sistemas biológicos que la radiación que no ocasiona ionización. Esta última, conocida como **radiación no ionizante**, en general es de menor energía, como la radiación electromagnética de radiofrecuencia ∞ (Sección 6.7), o de neutrones lentos.

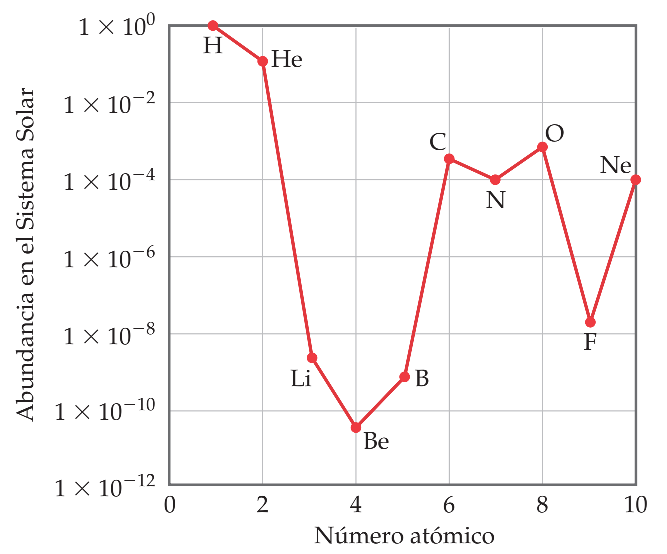
La mayoría de los tejidos vivos contienen al menos 70% de agua en masa. Cuando se irradia un tejido vivo, las moléculas de agua absorben la mayor parte de la energía de la radiación. Así, es común definir la radiación ionizante como radiación capaz de ionizar el agua, un proceso que requiere una energía mínima de 1216 kJ/mol. Los rayos alfa, beta y gamma (así como los rayos X y la radiación ultravioleta de mayor energía) tienen energías que exceden esta cantidad y, por lo tanto, son formas de radiación ionizante.

*Históricamente, un arma nuclear que solo utiliza un proceso de fisión para liberar energía se denomina bomba atómica, mientras que una que también libera energía por medio de una reacción de fusión se conoce como bomba de hidrógeno.

UNA MIRADA DE CERCA

SÍNTESIS NUCLEAR DE LOS ELEMENTOS

Los elementos más ligeros, hidrógeno y helio, junto con muy pequeñas cantidades de litio y berilio, se formaron a medida que el universo se expandía en los momentos siguientes al Big Bang. Todos los elementos pesados deben su existencia a las reacciones nucleares que ocurren en las estrellas. Sin embargo, estos elementos pesados no se crearon equitativamente. El carbono y el oxígeno son un millón de veces más abundantes que el litio y el boro, por ejemplo, y ¡100 millones de veces más abundantes que el berilio! (▼ **FIGURA 21.22**) En efecto, de los elementos más pesados que el helio, el carbono y oxígeno son los más abundantes. Esto es más que una curiosidad académica, ya que estos elementos, junto con el hidrógeno, son los más importantes para la vida sobre la Tierra. A continuación veremos cuáles son los factores responsables de la abundancia relativamente alta de carbono y oxígeno en el universo.



▲ **FIGURA 21.22 Abundancias de los elementos 1 a 10 en el Sistema Solar.** Observe la escala logarítmica empleada para el eje *y*.

Una estrella nace de una nube de gas y polvo llamada *nebulosa*. Cuando las condiciones son adecuadas, las fuerzas gravitacionales colapsan la nube, y la densidad y la temperatura del núcleo se elevan hasta que inicia la fusión nuclear. Los núcleos de hidrógeno se fusionan para formar deuterio, ^{2}H, y finalmente ^{4}He, a través de las reacciones que se representan en las ecuaciones 21.26 a 21.29. Como el ^{4}He tiene una mayor energía de enlace que cualquiera de sus vecinos inmediatos (figura 21.12), estas reacciones liberan una enorme cantidad de energía. Este proceso, llamado *combustión de hidrógeno*, es el proceso dominante para la mayor parte de la vida de una estrella.

Una vez agotado el abastecimiento de hidrógeno de la estrella, ocurren varios cambios importantes a medida que la estrella entra a la fase de gigante roja. La disminución en la fusión nuclear causa la contracción del núcleo, disparando un incremento en la temperatura y presión de este. Al mismo tiempo, las regiones exteriores se expanden y se enfrían lo suficiente para hacer que la estrella emita luz roja (de ahí el nombre de *gigante roja*). Ahora la estrella debe usar núcleos de $^{4}_{2}$He como su combustible. Ocurre la reacción más sencilla que puede suceder en el núcleo rico en He, la fusión de dos partículas alfa para formar un núcleo de $^{8}_{4}$Be. Sin embargo, este núcleo es altamente inestable (vida media de 7×10^{-17} s) y así cae a pedazos casi inmediatamente. Sin embargo, en una pequeña fracción de casos, un tercer $^{4}_{2}$He colisiona con un núcleo de $^{8}_{4}$Be antes de desintegrarse, formando carbono-12 a través del triple proceso alfa:

$$^{4}_{2}\text{He} + ^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow ^{8}_{4}\text{Be}$$
$$^{8}_{4}\text{Be} + ^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow ^{12}_{6}\text{C}$$

Algunos de los núcleos de $^{12}_{6}$C reaccionan con las partículas alfa para formar oxígeno-16:

$$^{12}_{6}\text{C} + ^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow ^{16}_{8}\text{O}$$

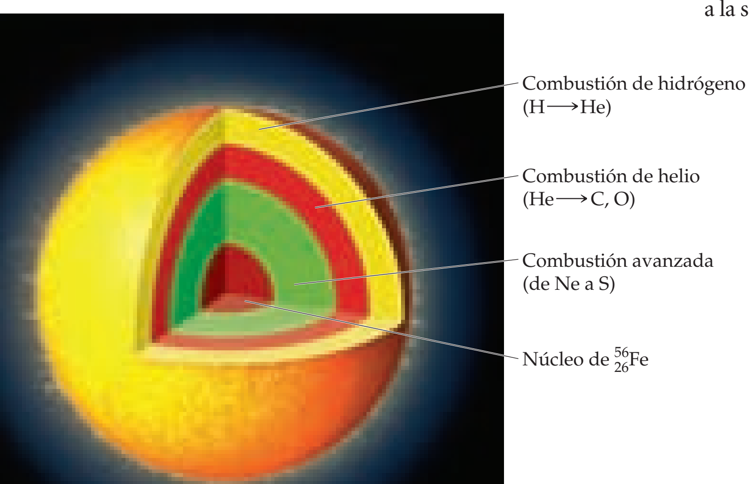
A esta etapa de la fusión nuclear se le llama *combustión de helio*. Observe que el carbono, elemento 6, se produce sin la previa formación de los elementos 3, 4 y 5, lo que explica en parte su inusual baja abundancia. El nitrógeno es relativamente abundante porque se produce a partir del carbono mediante una serie de reacciones que implican captura de protones y emisión de positrones.

La mayoría de las estrellas se enfrían gradualmente a medida que el helio se convierte en carbono y oxígeno, terminando sus vidas como *enanas blancas*. Sin embargo, a las estrellas que son 10 veces o más masivas que nuestro Sol, les espera un destino más dramático. La masa extrema de estas estrellas conduce a temperaturas y presiones mucho más altas en el núcleo, donde una variedad de procesos de fusión llevan a la síntesis de los elementos del neón al azufre. Estas reacciones se conocen colectivamente como *combustión avanzada*.

Con el tiempo, y de manera progresiva, se forman elementos más pesados en el núcleo hasta que este es predominantemente ^{56}Fe como se muestra en la ◀ **FIGURA 21.23**. Como este es un núcleo estable, la fusión adicional de los núcleos más pesados consume energía en lugar de liberarla. Cuando esto sucede, disminuyen las reacciones de fusión que alimentan a la estrella, e inmensas fuerzas gravitacionales conducen a un dramático colapso llamado *explosión de supernova*. La captura de neutrones, aunada al subsiguiente decaimiento radiactivo en los momentos agónicos de la estrella, son los responsables de la presencia de todos los elementos más pesados que el hierro y el níquel.

Sin estos dramáticos eventos de supernova, no existirían los elementos pesados que nos son tan familiares, como la plata, el oro, el yodo, el plomo y el uranio.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 21.70, 21.72



◀ **FIGURA 21.23 Procesos de fusión que conducen a una gigante roja justo antes de una explosión de supernova.**

TABLA 21.8 • Abundancias promedio y actividades de radionúclidos naturales*

	Potasio-40	Rubidio-87	Torio-232	Uranio-238
Abundancia elemental en el suelo (ppm)	28,000	112	10.7	2.8
Actividad en el suelo (Bq/kg)	870	102	43	35
Concentración elemental en el océano (mg/L)	339	0.12	1×10^{-7}	0.0032
Actividad en el océano (Bq/L)	12	0.11	4×10^{-7}	0.040
Abundancia elemental en sedimentos oceánicos (ppm)	17,000	—	5.0	1.0
Actividad en sedimentos oceánicos (Bq/kg)	500	—	20	12
Actividad en el cuerpo humano (Bq)	4000	600	0.08	0.4**

*Información obtenida de "Ionizing Radiation Exposure of the Population of the United States", Reporte 93, 1987, National Council on Radiation Protection.

**Incluido el plomo-210 y el polonio-210, núcleos derivados del uranio-238.

Cuando la radiación ionizante pasa a través del tejido vivo, los electrones son eliminados de las moléculas de agua y forman iones H_2O^+ altamente reactivos. Un ion H_2O^+ puede reaccionar con otra molécula de agua para formar un ion H_3O^+ y una molécula OH neutra.

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH \quad [21.31]$$

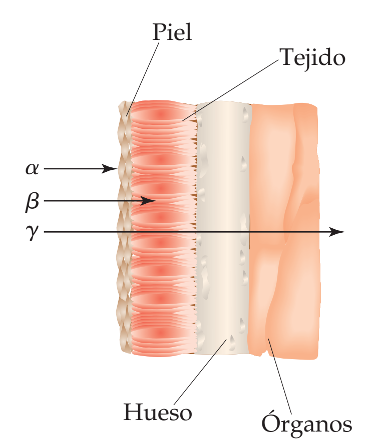
La molécula inestable y altamente reactiva OH es un **radical libre**, una sustancia con uno o más electrones no apareados, como se aprecia en la estructura de Lewis $\cdot\ddot{\underset{..}{O}}—H$. La molécula OH también se conoce como *radical hidroxilo*, y la presencia del electrón no apareado con frecuencia se resalta escribiendo las especies con un solo punto, ·OH. En células y tejidos, los radicales hidroxilos pueden atacar a las biomoléculas para producir nuevos radicales libres, los cuales, a la vez, atacan a otras biomoléculas. Así, la formación de un solo radical hidroxilo mediante la ecuación 21.31 es capaz de iniciar un gran número de reacciones químicas que finalmente podrían trastornar el funcionamiento normal de las células.

El daño producido por la radiación depende de la actividad y energía de la radiación, del tiempo de exposición y de si la fuente está fuera o dentro del cuerpo. Los rayos gamma son particularmente nocivos fuera del cuerpo, ya que penetran el tejido humano de manera muy efectiva, como lo hacen los rayos X. Como consecuencia, su daño no se limita a la piel. En contraste, la mayoría de los rayos alfa se detienen en la piel, mientras que los rayos beta son capaces de penetrar aproximadamente solo 1 cm más allá de la superficie de la piel (◀ **FIGURA 21.24**). Por lo tanto, los rayos alfa o los rayos beta no son tan peligrosos como los rayos gamma, *a menos que* la fuente de radiación de alguna manera entre al cuerpo. Dentro del organismo, los rayos alfa son particularmente peligrosos porque transfieren su energía eficientemente hacia el tejido circundante, lo que genera daños considerables.



IMAGINE

¿Por qué los rayos alfa son mucho más peligrosos cuando la fuente de radiación está localizada dentro del cuerpo?



▲ **FIGURA 21.24 Capacidades relativas de penetración de la radiación alfa, beta y gamma.**

En general, los tejidos que presentan mayores daños por radiación son aquellos que se reproducen con rapidez, como la médula ósea, los tejidos formadores de la sangre y los nódulos linfáticos. El efecto principal de una exposición prolongada a dosis bajas de radiación es el cáncer. Esta enfermedad es ocasionada por el daño al mecanismo regulador del crecimiento de las células, lo que las induce a reproducirse de forma incontrolada. La leucemia, que se caracteriza por un excesivo aumento de los glóbulos blancos, es quizá el tipo principal de cáncer ocasionado por radiación.

En vista de los efectos biológicos de la radiación, es importante determinar si algunos niveles de exposición son seguros. Por desgracia, nos hemos visto limitados en nuestros intentos por establecer normas realistas, ya que aún no se comprenden en su totalidad los efectos de la exposición prolongada a la radiación. Los científicos que se ocupan de establecer las normas de sanidad han utilizado la hipótesis de que los efectos de la radiación son proporcionales a la exposición. Se supone que *cualquier* cantidad de radiación ocasiona ciertos riesgos finitos de daño, y los efectos de altas dosis se extrapolan con los de las dosis bajas. Sin embargo, otros científicos creen que hay un umbral por debajo del cual no existen riesgos de radiación. Hasta que la evidencia científica permita definir la cuestión con cierta confianza, es más seguro suponer que incluso los niveles bajos de radiación representan ciertos riesgos.

Dosis de radiación

Hay dos unidades que se utilizan comúnmente para medir la cantidad de exposición a la radiación. El **gray** (Gy), unidad del SI para la dosis absorbida, corresponde a la absorción de

1 J de energía por kilogramo de tejido. El **rad** (dosis de radiación absorbida) corresponde a la absorción de 1×10^{-2} J de energía por kilogramo de tejido. Así, 1 Gy = 100 rad. El rad es la unidad que se utiliza con mayor frecuencia en medicina.

No todas las formas de radiación dañan los materiales biológicos con la misma eficiencia. Por ejemplo, un rad de radiación alfa puede ocasionar más daño que un rad de radiación beta. Para corregir estas diferencias, la dosis de radiación se multiplica por un factor que mide el daño biológico relativo ocasionado por la radiación. Este factor multiplicativo se conoce como la *efectividad biológica relativa* de la radiación (RBE, por las siglas de *relative biological effectiveness*). La RBE es aproximadamente 1 para las radiaciones gamma y beta, y 10 para la radiación alfa.

El valor exacto de la RBE varía con la velocidad y el total de la dosis, y el tipo de tejido afectado. El producto de la dosis de radiación en rad y la RBE de la radiación da la *dosis efectiva* en unidades de **rem** (término que proviene de las iniciales de *roentgen equivalent for man*, o roentgen equivalente para el hombre):

$$\text{Número de rem} = (\text{número de rad})(\text{RBE}) \qquad [21.32]$$

La unidad del SI para la dosis efectiva es el *sievert* (Sv), que se obtiene multiplicando RBE por la unidad del SI para la dosis de radiación, el gray; por lo tanto, un gray es 100 veces más grande que un rad, 1 Sv = 100 rem. En general, el rem es la unidad de daño por radiación que se utiliza en medicina.



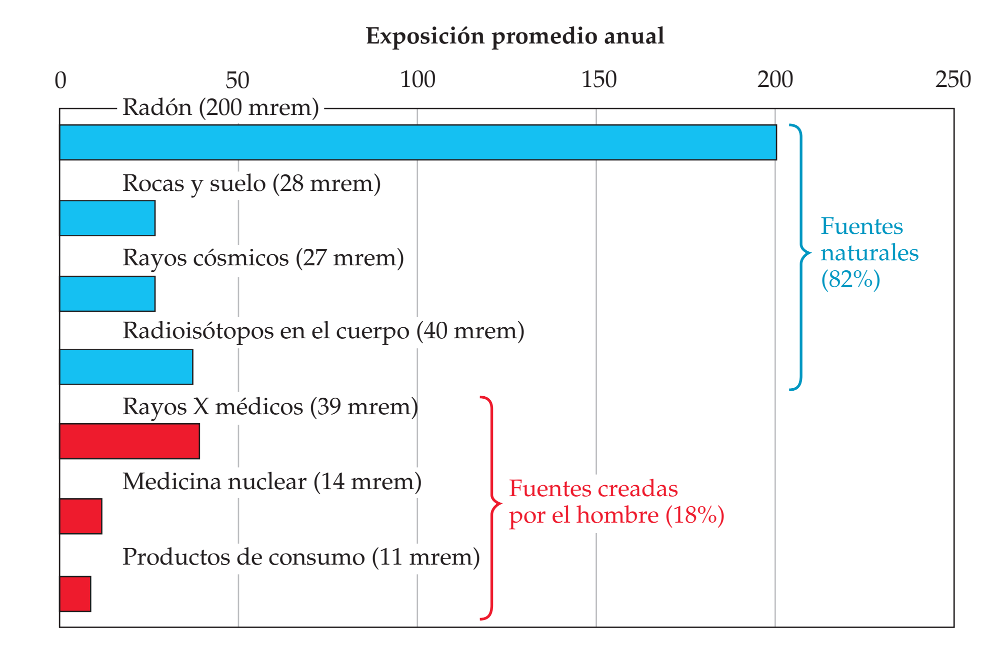
PIÉNSELO UN POCO

Si una persona de 50 kg es irradiada de manera uniforme con una radiación alfa de 0.10 J, ¿cuál es la dosis absorbida en rad y la dosis efectiva en rem?

Los efectos de las exposiciones de corta duración a la radiación se presentan en la ▼ **TABLA 21.9**. Una exposición de 600 rem es fatal para la mayoría de los seres humanos. Para poner este número en perspectiva, una radiografía dental común de rayos X representa una exposición de aproximadamente 0.5 mrem. La exposición promedio de una persona en 1 año debida a todas las fuentes naturales de radiación ionizante (llamada *radiación de fondo*) es de aproximadamente 360 mrem (▼ **FIGURA 21.25**).

TABLA 21.9 • Efectos de las exposiciones de corta duración a la radiación

Dosis (rem)	Efecto
0–25	No hay efectos clínicos detectables
25–50	Ligera disminución temporal en el conteo de glóbulos blancos
100–200	Náuseas; marcada disminución de glóbulos blancos
500	Muerte de la mitad de la población expuesta, dentro de los 30 días siguientes a la exposición



◄ **FIGURA 21.25 Fuentes de la exposición promedio anual de la población de Estados Unidos a radiación de alta energía.** El promedio total anual de exposición es de 360 mrem. *Información tomada de "Ionizing Radiation Exposure of the Population of the United States", Reporte 93, 1987, National Council on Radiation Protection.*

Radón

El radón-222 es un producto de la serie de desintegración nuclear del uranio-238 (figura 21.3), que se genera continuamente conforme se desintegra el uranio de las rocas y el suelo. Como indica la figura 21.25, se estima que la exposición al radón constituye más de la mitad de los 360 mrem de exposición promedio anual a la radiación ionizante.

La función intermedia entre las propiedades químicas y nucleares del radón lo hace peligroso para la salud. Debido a que el radón es un gas noble, es muy poco reactivo y, por lo tanto, escapa con facilidad del suelo sin reaccionar químicamente en su curso. Se inhala y exhala fácilmente sin efectos químicos directos. Sin embargo, su vida media es de solo 3.82 días. Se desintegra en un radioisótopo de polonio, mediante la pérdida de una partícula alfa:

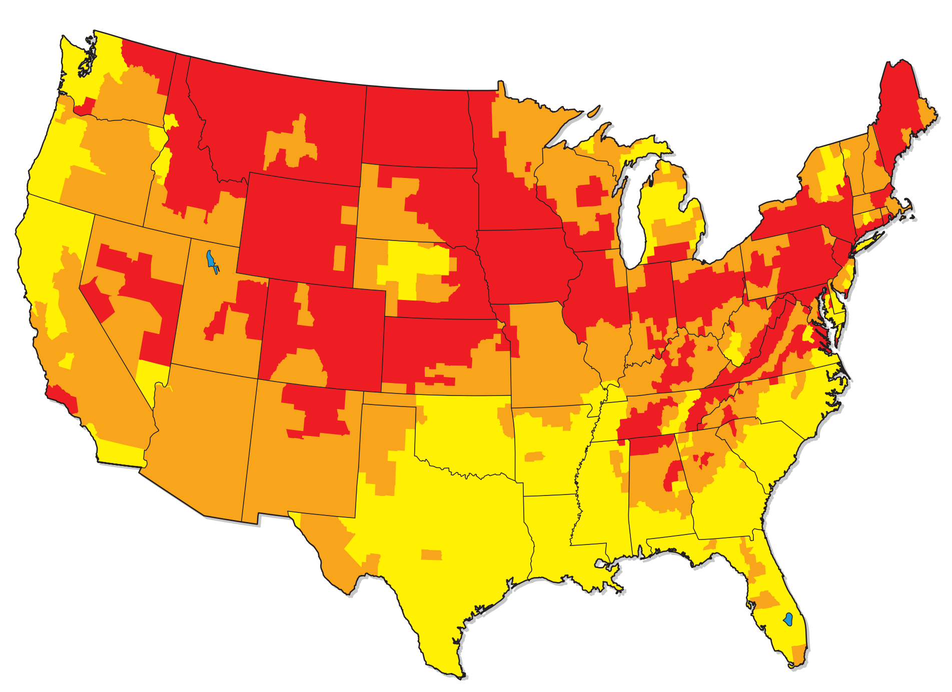
$$^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^{4}_{2}\text{He} \qquad [21.33]$$

Como el radón tiene una vida media muy corta y las partículas alfa tienen una RBE elevada, el radón inhalado se considera una causa probable de cáncer de pulmón. Sin embargo, aún peor resulta el producto de desintegración, polonio-218, el cual es un elemento químicamente activo emisor alfa que tiene una vida media todavía más corta (3.11 min) que el radón-222:

$$^{218}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{214}_{82}\text{Pb} + {}^{4}_{2}\text{He} \qquad [21.34]$$

Por lo tanto, cuando una persona inhala radón, los átomos de polonio-218 pueden quedar atrapados en los pulmones, donde lanzan radiación alfa dañina al tejido delicado. Se estima que el daño resultante contribuye con 10% de las muertes por cáncer de pulmón en Estados Unidos.

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (Environmental Protection Agency, EPA) recomienda que los niveles de radón-222 no excedan los 4 pCi por litro en el aire de los hogares. Con frecuencia, aquellos ubicados en áreas donde el contenido natural de uranio en el suelo es elevado rebasan ese nivel (▼ **FIGURA 21.26**). Como esta información es del dominio público, los equipos para pruebas de radón se consiguen con facilidad en muchos lugares de Estados Unidos.



▲ **FIGURA 21.26** **Mapa de EPA sobre las zonas con radón en Estados Unidos.** El código de color muestra el promedio de los niveles de radón en interiores como una función de la ubicación geográfica.

LA QUÍMICA Y LA VIDA

RADIOTERAPIA

La radiación de alta energía destruye o daña las células sanas, lo que origina desórdenes fisiológicos. Sin embargo, esta radiación también puede destruir las células *enfermas*, incluyendo las cancerosas. Todos los tipos de cáncer se caracterizan por el crecimiento sin control de las células anormales que forman *tumores malignos*. Estos tumores pueden ser el resultado de la exposición de células sanas a radiación de alta energía. Sin embargo, paradójicamente, los tumores malignos pueden destruirse exponiéndolos a la misma radiación que los originó, ya que las células que se reproducen rápidamente son muy susceptibles a los daños por radiación. Así, las células cancerosas son más susceptibles a la destrucción por radiación que las células sanas, lo que permite que la radiación se utilice de manera efectiva en el tratamiento contra el cáncer. Ya en 1904, los médicos intentaban utilizar la radiación emitida por sustancias radiactivas para tratar tumores mediante la destrucción de la masa de tejido enfermo. Al tratamiento de enfermedades mediante radiación de alta energía se le conoce como *radioterapia*.

En la actualidad se utilizan muchos radionúclidos en la radioterapia. La mayoría de ellos tienen vidas medias cortas, lo que significa que emiten una gran cantidad de radiación en un corto periodo de tiempo (▶ TABLA 21.10).

La fuente de radiación empleada en radioterapia puede estar dentro o fuera del cuerpo. En casi todos los casos, la radioterapia se diseña para utilizar la radiación gamma de alta energía emitida por radioisótopos. Es posible bloquear las radiaciones alfa y beta, las cuales no son tan penetrantes como la radiación gamma, si se les compacta en forma adecuada. Por ejemplo, el ^{192}Ir se administra con frecuencia en forma de "semillas", las cuales consisten en un núcleo de isótopo radiactivo recubierto con una capa de 0.1 mm de metal platino. La capa de platino detiene los rayos alfa y beta, pero los rayos gamma penetran con facilidad. Las semillas radiactivas pueden implantarse quirúrgicamente en un tumor.

En algunos casos, la fisiología humana permite la ingesta del radioisótopo. Por ejemplo, la mayor parte del yodo en el cuerpo humano termina en la glándula tiroides, por lo que el cáncer de tiroides se combate con grandes dosis de ^{131}I. La radioterapia en órganos profundos, donde un implante quirúrgico no es práctico, con frecuencia utiliza un "cañón" de ^{60}Co situado fuera del cuerpo para dirigir un haz de rayos gamma hacia el tumor. También se utilizan aceleradores de partículas como una fuente externa de radiación de alta energía en la radioterapia.

Como la radiación gamma es demasiado penetrante, es casi imposible evitar que las células sanas se dañen durante la radioterapia. Muchos pacientes con cáncer que son sometidos a tratamientos de radiación experimentan efectos colaterales desagradables y peligrosos como fatiga, náusea, pérdida del cabello, debilitamiento del sistema inmunológico y, en ocasiones, incluso la muerte. Sin embargo, si otros tratamientos como la *quimioterapia* (uso de fármacos para combatir el cáncer) fallan, la radioterapia suele ser una buena opción.

TABLA 21.10 • Algunos radioisótopos utilizados en la radioterapia

Isótopo	Vida media	Isótopo	Vida media
^{32}P	14.3 días	^{137}Cs	30 años
^{60}Co	5.27 años	^{192}Ir	74.2 días
^{90}Sr	28.8 años	^{198}Au	2.7 días
^{125}I	60.25 días	^{222}Rn	3.82 días
^{131}I	8.04 días	^{226}Ra	1600 años

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO **Conjunción de conceptos**

El ion potasio está presente en los alimentos y es un nutriente esencial en el cuerpo humano. Uno de los isótopos del potasio presente en la naturaleza, el potasio-40, es radiactivo. El potasio-40 tiene una abundancia natural de 0.0117% y una vida media de $t_{1/2} = 1.28 \times 10^9$ años. Experimenta una desintegración radiactiva de tres formas: 98.2% por captura de electrones, 1.35% por emisión beta y 0.49% por emisión de positrones. ***a)*** ¿Por qué se espera que el ^{40}K sea radiactivo? ***b)*** Escriba las ecuaciones nucleares de las tres formas en que se desintegra el ^{40}K. ***c)*** ¿Cuántos iones de $^{40}K^+$ están presentes en 1.00 g de KCl? ***d)*** ¿Cuánto tiempo tarda en experimentar una desintegración radiactiva el 1.00% de ^{40}K en una muestra?

SOLUCIÓN

a) El núcleo de ^{40}K contiene 19 protones y 21 neutrones. Existen muy pocos núcleos estables con números impares tanto en protones como en neutrones (sección 21.2).

b) La captura de electrones es la captura de un electrón de las capas internas por parte del núcleo:

$$^{40}_{19}\text{K} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar}$$

La emisión beta es la pérdida de una partícula beta (${}^{0}_{-1}\text{e}$) por parte del núcleo:

$$^{40}_{19}\text{K} \longrightarrow {}^{40}_{20}\text{Ca} + {}^{0}_{-1}\text{e}$$

La emisión de positrones es la pérdida de un positrón (${}^{0}_{1}\text{e}$) por parte del núcleo:

$$^{40}_{19}\text{K} \longrightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar} + {}^{0}_{1}\text{e}$$

c) El número total de iones K^+ en la muestra es

$$(1.00 \text{ g KCl})\left(\frac{1 \text{ mol KCl}}{74.55 \text{ g KCl}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol K}^+}{1 \text{ mol KCl}}\right)\left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ K}^+}{1 \text{ mol K}^+}\right) = 8.08 \times 10^{21} \text{ K}^+ \text{ iones}$$

De estos, 0.0117% son iones $^{40}K^+$:

$$(8.08 \times 10^{21}\ K^+ \text{ iones})\left(\frac{0.0117\ ^{40}K^+ \text{ iones}}{100^+ \text{ iones}}\right) = 9.45 \times 10^{17} \text{ iones de potasio-40}$$

d) La constante de desintegración (la constante de velocidad) para la desintegración radiactiva se calcula a partir de la vida media, mediante la ecuación 21.20:

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1.28 \times 10^9 \text{ años}} = (5.41 \times 10^{-10})/\text{años}$$

Entonces, la ecuación de velocidad, ecuación 21.19, permite calcular el tiempo necesario:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$$

$$\ln \frac{99}{100} = -[(5.41 \times 10^{-10})/\text{años}]t$$

$$-0.01005 = -[(5.41 \times 10^{-10})/\text{años}]t$$

$$t = \frac{-0.01005}{(-5.41 \times 10^{-10})/\text{años}} = 1.86 \times 10^7 \text{ años}$$

Es decir, se necesitan 18.6 millones de años para la desintegración de tan solo 1.00% de una muestra de ^{40}K.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 21.1 El núcleo de un átomo contiene protones y neutrones, y ambos se conocen como **nucleones.** Las reacciones que involucran cambios en los núcleos atómicos se llaman **reacciones nucleares**. Los núcleos que espontáneamente cambian emitiendo radiación son **radiactivos.** Estos núcleos radiactivos se conocen como **radionúclidos,** y los átomos que los contienen son llamados **radioisótopos**. Los radionúclidos espontáneamente cambian a través de un proceso llamado desintegración radiactiva. Los tres tipos más importantes de radiación como resultado de un decaimiento radiactivo son **partículas alfa (α)** (^4_2He), **partículas beta (β)** ($^{0}_{-1}e$) y **radiación gamma (γ)** ($^0_0\gamma$). Cuando un radioisótopo decae también se generan **positrones** (^0_1e), que son partículas con la misma masa que el electrón pero de carga opuesta.

En las ecuaciones nucleares, los núcleos reactivo y producto se representan indicando sus números de masa y sus números atómicos, así como su símbolo químico. Los totales de los números de masa son iguales en ambos lados de la ecuación; también son iguales los totales de los números atómicos en ambos lados. Existen cuatro formas comunes de desintegración radiactiva: **decaimiento alfa**, lo cual reduce el número atómico en 2 y el número de masa en 4; **emisión beta**, que incrementa el número atómico en 1 y deja intacto el número de masa; **emisión positrónica** y **captura de electrones**, los cuales reducen el número atómico en 1 y dejan inalterado el número de masa.

SECCIÓN 21.2 La razón de neutrones a protones es un factor importante para determinar la estabilidad nuclear. Al comparar una razón de neutrones a protones de un núclido con aquellas en la banda de estabilidad, es posible predecir el modo de desintegración radiactiva. En general, los núcleos ricos en neutrones tienden a emitir partículas beta; los núcleos ricos en protones tienden a emitir positrones o a experimentar captura de electrones; y los núcleos pesados tienden a emitir partículas alfa. La presencia de **números mágicos** de nucleones e incluso el número de protones y de neutrones también ayudan a determinar la estabilidad de un núcleo. Un núclido puede experimentar una serie de etapas de desintegración antes de que se forme un núclido estable. Esta serie de etapas se llaman **series radiactivas** o **de desintegración nuclear.**

SECCIÓN 21.3 Las **transmutaciones nucleares**, conversiones inducidas de un núcleo en otro, se realizan mediante el bombardeo de los núcleos con partículas cargadas o neutrones. Los **aceleradores de partículas** aumentan las energías cinéticas de las partículas con carga positiva, lo que les permite vencer la repulsión electrostática del núcleo. Las transmutaciones nucleares se utilizan para producir **elementos transuránicos**, es decir, aquellos elementos con números atómicos mayores que el uranio.

SECCIONES 21.4 Y 21.5 La unidad del SI para la actividad de una fuente radiactiva es el **becquerel** (Bq), definida como una desintegración nuclear por segundo. Una unidad relacionada, el **curie** (Ci), corresponde a 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo. La desintegración nuclear es un proceso de primer orden. Por lo tanto, la velocidad de desintegración (**actividad**) es proporcional al número de núcleos radiactivos. La **vida media** de un radionúclido, la cual es una constante, es el tiempo necesario para la desintegración de la mitad del núcleo. Algunos radioisótopos pueden emplearse para datar objetos; por ejemplo, el ^{14}C se utiliza para estimar la antigüedad de objetos orgánicos. Los contadores Geiger y los contadores de centelleo cuentan las emisiones de muestras radiactivas. La facilidad de detección de los radioisótopos también permite utilizarlos como **radiotrazadores** para dar seguimiento a los elementos a través de sus reacciones.

SECCIÓN 21.6 La energía producida en las reacciones nucleares va acompañada por pérdidas cuantificables de masa de acuerdo con la relación de Einstein, $\Delta E = c^2 \Delta m$. La diferencia de masa entre los núcleos y los nucleones de los cuales están compuestos se conoce como **defecto de masa**. El defecto de masa de un núclido hace posible calcular su **energía de enlace nuclear**, la energía necesaria para separar el núcleo en nucleones individuales. Se produce energía cuando los núcleos pesados se dividen (**fisión**) y cuando los ligeros se fusionan (**fusión**).

SECCIONES 21.7 Y 21.8 El uranio-235, uranio-233 y plutonio-239 experimentan fisión cuando capturan un neutrón, rompiéndose en núcleos más ligeros y liberando más neutrones. Los neutrones producidos en una fisión pueden generar más reacciones de fisión, lo cual conduce a una **reacción en cadena nuclear**. Se dice que una reacción que mantiene una velocidad constante es crítica, y la masa necesaria para mantener esta velocidad constante se llama **masa crítica**. Una masa mayor de la masa crítica es una **masa supercrítica**.

En los reactores nucleares la velocidad de fisión se controla para generar una energía constante. El núcleo del reactor consta de combustible capaz de fisionarse, barras de control, un moderador y un refrigerante primario. La planta de energía nuclear se asemeja a una planta convencional de energía, excepto que el núcleo del reactor reemplaza al quemador de combustible. Existe preocupación respecto a la eliminación de los desechos nucleares altamente radiactivos que se generan en las plantas de energía nucleares.

La fusión nuclear requiere altas temperaturas debido a que los núcleos deben tener grandes energías cinéticas para vencer sus repulsiones mutuas. Por lo tanto, las reacciones de fusión se llaman **reacciones termonucleares**. Todavía no es posible generar energía en la Tierra mediante un proceso de fusión controlado.

SECCIÓN 21.9 La **radiación ionizante** tiene la energía suficiente para eliminar el electrón de una molécula de agua; la radiación con menos energía se llama **radiación no ionizante**. La radiación ionizante genera **radicales libres**, sustancias reactivas con uno o más electrones no apareados. Los efectos de la exposición prolongada a niveles bajos de radiación aún no se comprenden del todo, pero en general se supone que el grado de los daños biológicos varía en proporción directa con el nivel de exposición.

La cantidad de energía depositada en el tejido biológico por la radiación se conoce como dosis de radiación y se mide en unidades de gray o rad. Un **gray** (Gy) corresponde a una dosis de 1 J/kg de tejido. El **rad** es la unidad más pequeña; 100 rad = 1 Gy. La dosis efectiva, la cual mide el daño biológico creado por la energía depositada, se mide en unidades de rem o sievert (Sv). El **rem** se obtiene mediante la multiplicación del número de rad por la efectividad biológica relativa (RBE); 100 rem = 1 Sv.

HABILIDADES CLAVE

- Escribir ecuaciones nucleares balanceadas. (Sección 21.1)
- Predecir la estabilidad nuclear y el tipo de desintegración nuclear a partir de la razón de neutrones a protones de un isótopo. (Sección 21.2)
- Escribir ecuaciones nucleares balanceadas para transmutaciones nucleares. (Sección 21.3)
- Calcular la antigüedad de los objetos y/o la cantidad de un radionúclido remanente después de un periodo de tiempo dado, a partir de la vida media del radionúclido en cuestión. (Sección 21.4)
- Calcular los cambios de masa y de energía para las reacciones nucleares. (Sección 21.6)
- Calcular las energías de enlace para los núcleos. (Sección 21.6)
- Describir la diferencia entre fisión y fusión. (Secciones 21.7 y 21.8)
- Comprender cómo opera una planta de energía nuclear y conocer las diferencias entre los diversos tipos de plantas de energía nuclear. (Sección 21.7)
- Comprender el significado de los términos de la dosis de radiación. (Sección 21.9)
- Comprender los efectos biológicos de los distintos tipos de radiación. (Sección 21.9)

ECUACIONES CLAVE

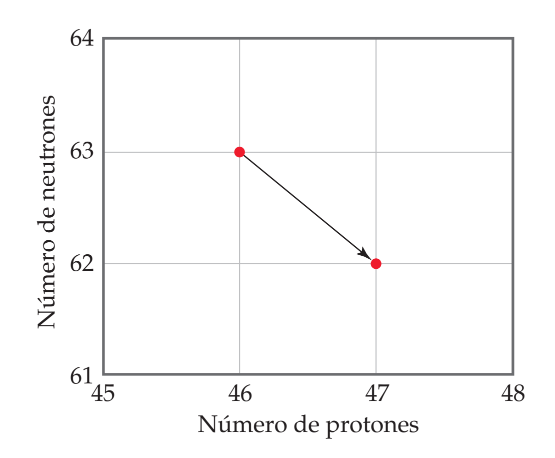
- $\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$ [21.19] Ley de velocidad de primer orden de la desintegración nuclear
- $k = \frac{0.693}{t_{1/2}}$ [21.20] Relación entre la constante de desintegración nuclear y la vida media; esta se deduce de la ecuación previa en $N_t = \frac{1}{2}N_0$
- $E = mc^2$ [21.22] Ecuación de Einstein que relaciona la masa y la energía

EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

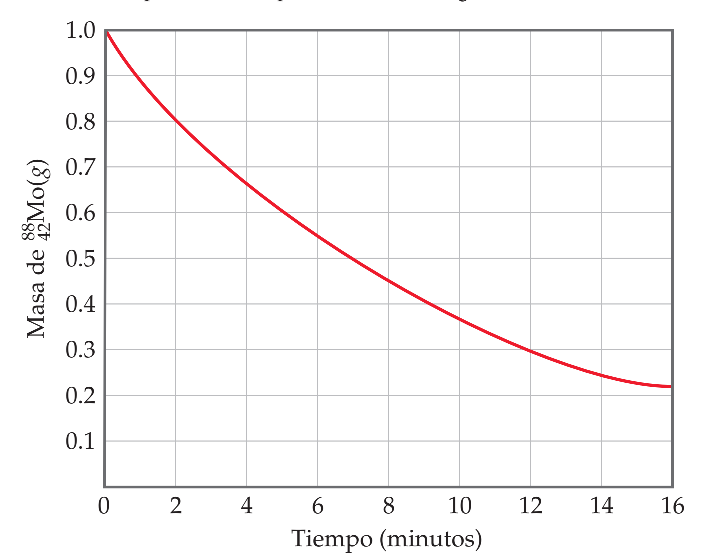
21.1 Indique si cada uno de los siguientes núclidos se encuentra dentro de la banda de estabilidad de la figura 21.2: ***a***) neón-24, ***b***) cloro-32, ***c***) estaño-108, ***d***) polonio-216. Para cualquiera que no se encuentre ahí, describa el proceso de desintegración nuclear que altere la razón de neutrones a protones hacia una mayor estabilidad. [Sección 21.2]

21.2 Escriba la ecuación nuclear balanceada para la reacción representada por el diagrama que aquí se muestra. [Sección 21.2]

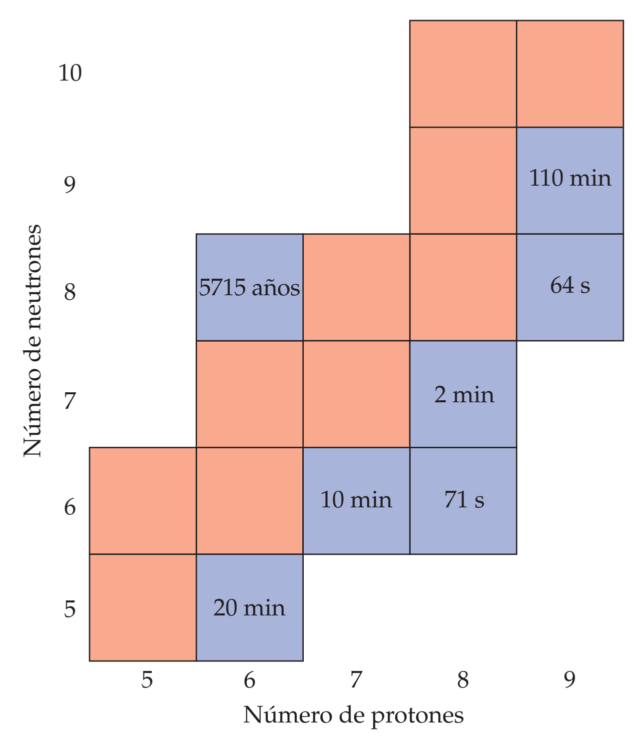


21.3 Dibuje un diagrama similar al que se muestra en el ejercicio 21.2 que ilustre la reacción nuclear $^{211}_{83}Bi \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{207}_{81}Tl$. [Sección 21.2]

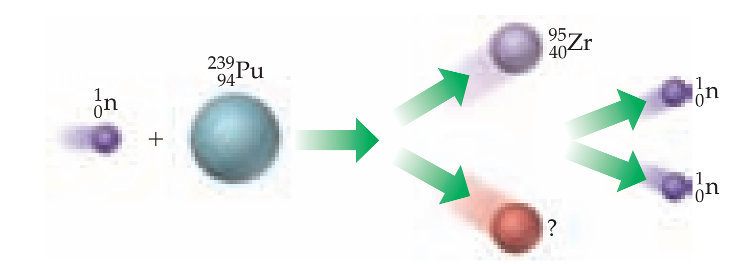
21.4 La siguiente gráfica ilustra la desintegración de $^{88}_{42}Mo$, el cual decae por medio de la emisión de positrones. ***a***) ¿Cuál es la vida media de la desintegración? ***b***) ¿Cuál es la constante de velocidad de la desintegración? ***c***) ¿Qué fracción de la muestra original de $^{88}_{42}Mo$ permanece después de 12 minutos? ***d***) ¿Cuál es el producto del proceso de desintegración? [Sección 21.4]



21.5 Todos los isótopos estables del boro, carbono, nitrógeno, oxígeno y flúor se muestran en la cuadrícula a la derecha (en rojo), junto con sus isótopos radiactivos con $t_{1/2} > 1$ min (en azul). ***a***) Escriba los símbolos químicos, incluyendo la masa y los números atómicos, para todos los isótopos estables. ***b***) ¿Cuáles isótopos radiactivos es más probable que decaigan por emisión beta? ***c***) Algunos de los isótopos que se representan se utilizan en tomografías por emisión positrónica. ¿Cuáles serían los más útiles para esta aplicación? ***d***) ¿Cuál isótopo se desintegraría a 12.5% de su concentración original después de 1 hora? [Secciones 21.2, 21.4 y 21.5]



21.6 El diagrama que aparece a continuación ilustra un proceso de fisión. ***a***) ¿Cuál es el producto no identificado de la fisión? ***b***) Utilice la figura 21.2 para predecir si los productos nucleares de esta reacción de fisión son estables. [Sección 21.7]



RADIACTIVIDAD (sección 21.1)

21.7 Indique el número de protones y neutrones en los siguientes núcleos: ***a***) $^{55}_{22}Mn$, ***b***) ^{201}Hg, ***c***) potasio-39.

21.8 Indique el número de protones y neutrones en los siguientes núcleos: ***a***) $^{124}_{52}Te$, ***b***) ^{37}Cl, ***c***) torio-232.

21.9 Escriba el símbolo para ***a***) un neutrón, ***b***) una partícula alfa, ***c***) radiación gamma.

21.10 Escriba el símbolo para ***a***) un protón, ***b***) una partícula beta, ***c***) un positrón.

21.11 Escriba las ecuaciones nucleares balanceadas para los siguientes procesos: ***a***) el rubidio-90 experimenta desintegración beta; ***b***) el selenio-72 experimenta captura de electrones; ***c***) el criptón-76 experimenta emisión de positrones; ***d***) el radio-226 emite radiación alfa.

21.12 Escriba las ecuaciones nucleares balanceadas para las siguientes transformaciones: ***a***) el bismuto-213 experimenta desintegración alfa; ***b***) el nitrógeno-13 experimenta captura de electrones; ***c***) el tecnecio-98 experimenta captura de electrones; ***d***) el oro-188 se desintegra por emisión de positrones.

21.13 ¿La desintegración de qué núcleos generará los siguientes productos: ***a***) bismuto-211 mediante desintegración beta; ***b***) cromo-50 por emisión de positrones; ***c***) tantalio-179 mediante captura de electrones; ***d***) radio-226 por desintegración alfa?

21.14 ¿Qué partícula se produce durante los siguientes procesos de desintegración: ***a***) el sodio-24 se desintegra en magnesio-24; ***b***) el mercurio-188 decae en oro-188; ***c***) el yodo-122 se desintegra en xenón-122; ***d***) el plutonio-242 decae en uranio-238?

21.15 La serie de desintegración radiactiva que ocurre de manera natural y comienza con $^{235}_{92}U$ termina con la formación del núcleo $^{207}_{82}Pb$ estable. Las desintegraciones se llevan a cabo a través de una serie de emisiones de partículas alfa y beta. ¿Cuántas de cada tipo de emisión están involucradas en esta serie?

21.16 La serie de desintegración radiactiva que comienza con $^{232}_{90}Th$ finaliza con la formación del núclido estable $^{208}_{82}Pb$. ¿Cuántas emisiones de partículas alfa y beta están involucradas en la secuencia de desintegraciones radiactivas?

ESTABILIDAD NUCLEAR (sección 21.2)

21.17 Prediga el tipo de proceso de desintegración nuclear para los siguientes radionúclidos: ***a***) ${}^{8}_{5}\mathrm{B}$, ***b***) ${}^{68}_{29}\mathrm{Cu}$, ***c***) fósforo-32, ***d***) cloro-39.

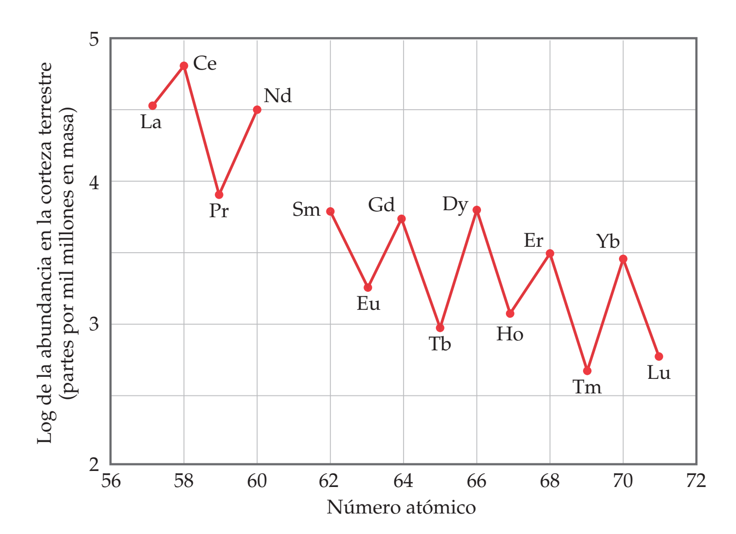
21.18 Cada uno de los siguientes núcleos experimenta ya sea emisión beta o emisión de positrones. Prediga el tipo de emisión para cada uno: ***a***) tritio, ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$, ***b***) ${}^{89}_{38}\mathrm{Sr}$, ***c***) yodo-120, ***d***) plata-102.

21.19 Uno de los núclidos en cada uno de los siguientes pares es radiactivo. Prediga cuál es radiactivo y cuál es estable: ***a***) ${}^{39}_{19}\mathrm{K}$ y ${}^{40}_{19}\mathrm{K}$, ***b***) ${}^{209}\mathrm{Bi}$ y ${}^{208}\mathrm{Bi}$, ***c***) níquel-58 y níquel-65. Explique.

21.20 Un núclido en cada uno de estos pares es radiactivo. Prediga cuál es radiactivo y cuál es estable: ***a*** ${}^{40}_{20}\mathrm{Ca}$ y ${}^{45}_{20}\mathrm{Ca}$, ***b***) ${}^{12}\mathrm{C}$ y ${}^{14}\mathrm{C}$, ***c***) plomo-206 y torio-230. Justifique sus elecciones.

21.21 ¿Cuáles de los siguientes núclidos tienen números mágicos tanto de protones como de neutrones? ***a***) helio-4, ***b***) oxígeno-18, ***c***) calcio-40, ***d***) zinc-66, ***e***) plomo-208

21.22 A pesar de las similitudes en la reactividad química de los elementos en la serie lantánida, sus abundancias en la corteza terrestre varían en dos órdenes de magnitud. Esta gráfica muestra la abundancia relativa como una función del número atómico. ¿Cómo se explica la variación de la serie?



21.23 Mediante el concepto de los números mágicos, explique por qué la emisión alfa es relativamente común, pero la emisión de protones no existe.

21.24 ¿Cuál de los siguientes núclidos esperaría que fueran radiactivos: ${}^{62}_{28}\mathrm{Ni}$, ${}^{58}_{29}\mathrm{Cu}$, ${}^{108}_{47}\mathrm{Ag}$, tungsteno-184, polonio-206? Justifique sus respuestas.

TRANSMUTACIONES NUCLEARES (sección 21.3)

21.25 ¿Por qué las transmutaciones nucleares que involucran neutrones por lo general son más fáciles de realizar que aquellas que involucran protones o partículas alfa?

21.26 En 1930, el físico estadounidense Ernest Lawrence diseñó el primer ciclotrón en Berkeley, California. En 1937 Lawrence bombardeó un objetivo de molibdeno con iones deuterio, produciendo por primera vez un elemento no encontrado en la naturaleza. ¿Cuál fue este elemento? Empezando con molibdeno-96 como reactivo, escriba una ecuación nuclear para representar este proceso.

21.27 Complete y balancee las siguientes ecuaciones nucleares mediante el suministro de la partícula que falta:

a) ${}^{252}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{10}_{5}\mathrm{B} \longrightarrow 3\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} + ?$

b) ${}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + ?$

c) ${}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{11}_{5}\mathrm{B} \longrightarrow 3?$

d) ${}^{122}_{53}\mathrm{I} \longrightarrow {}^{122}_{54}\mathrm{Xe} + ?$

e) ${}^{59}_{26}\mathrm{Fe} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + ?$

21.28 Complete y balancee las siguientes ecuaciones nucleares proporcionando la partícula que falta:

a) ${}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow ? + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$

b) ${}^{40}_{19}\mathrm{K} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$ (electrón orbital) $\longrightarrow ?$

c) $? + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{30}_{14}\mathrm{Si} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$

d) ${}^{58}_{26}\mathrm{Fe} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{60}_{27}\mathrm{Co} + ?$

e) ${}^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{135}_{54}\mathrm{Xe} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} + ?$

21.29 Escriba ecuaciones balanceadas para ***a***) ${}^{238}_{92}\mathrm{U}(\alpha, \mathrm{n}){}^{241}_{94}\mathrm{Pu}$, ***b***) ${}^{14}_{7}\mathrm{N}(\alpha, \mathrm{p}){}^{17}_{8}\mathrm{O}$, ***c***) ${}^{56}_{26}\mathrm{Fe}(\alpha, \beta){}^{60}_{29}\mathrm{Cu}$.

21.30 Escriba las ecuaciones balanceadas para cada una de las siguientes reacciones nucleares: ***a***) ${}^{238}_{92}\mathrm{U}(\mathrm{n}, \gamma){}^{239}_{92}\mathrm{U}$, ***b***) ${}^{14}_{7}\mathrm{N}(\mathrm{p}, \alpha){}^{11}_{6}\mathrm{C}$, ***c***) ${}^{18}_{8}\mathrm{O}(\mathrm{n}, \beta){}^{19}_{9}\mathrm{F}$.

VELOCIDADES DE DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA (sección 21.4)

21.31 Cada uno de los siguientes enunciados hace referencia a la comparación entre dos radioisótopos, A y X. Indique si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa, y por qué.

a) Si la vida media de A es más corta que la vida media de X, A tiene una constante de velocidad de desintegración más grande.

b) Si X "no es radiactivo", su vida media es en esencia igual a cero.

c) Si A tiene una vida media de 10 años y X tiene una vida media de 10,000 años, A sería un radioisótopo más adecuado para los procesos medidos que ocurren en una escala de tiempo de 40 años.

21.32 Se ha sugerido que el estroncio-90 (generado por pruebas nucleares) depositado en el desierto caliente experimentará una desintegración radiactiva más rápida debido a su exposición a temperaturas promedio más altas. ***a***) ¿Es esta una sugerencia razonable? ***b***) ¿El proceso de desintegración radiactiva tiene una energía de activación, como el comportamiento de Arrhenius de muchas reacciones químicas (sección 14.5)? Explique.

21.33 Algunos cuadrantes de relojes están recubiertos con una sustancia luminiscente, como el ZnS, y un polímero en el cual algunos de los átomos ${}^{1}\mathrm{H}$ se han reemplazado por átomos ${}^{3}\mathrm{H}$, tritio. La sustancia luminiscente emite luz cuando sobre ella incide la partícula beta proveniente de la desintegración del tritio, lo que causa que los cuadrantes brillen en la oscuridad. La vida media del tritio es de 12.3 años. Si se supone que la luz emitida es directamente proporcional a la cantidad de tritio,

¿qué tanto se atenuará un cuadrante en un reloj que tiene 50 años de antigüedad?

21.34 A una muestra de 1.000 g de ^{210}Fr le toma 5.2 minutos desintegrarse en 0.250 g. ¿Cuál es la vida media del ^{210}Fr?

21.35 El cobalto-60 es un emisor gamma fuerte que tiene una vida media de 5.26 años. El cobalto-60 en una unidad de radioterapia debe reemplazarse cuando su radiactividad decae a 75% de la muestra original. Si una muestra original se compró en junio de 2010, ¿cuándo será necesario reemplazar el cobalto-60?

21.36 ¿Cuánto tiempo se requiere para que se desintegre una muestra de 6.25 mg de ^{51}Cr a 0.75 mg, si su vida media es de 27.8 días?

[21.37] El radio-226, que experimenta desintegración alfa, tiene una vida media de 1600 años. ***a***) ¿Cuántas partículas alfa se emiten en 5.0 min mediante una muestra de 10.0 mg de ^{226}Ra? ***b***) ¿Cuál es la actividad de la muestra en mCi?

[21.38] El cobalto-60, el cual experimenta desintegración beta, tiene una vida media de 5.26 años. ***a***) ¿Cuántas partículas beta se emiten en 600 s mediante una muestra de 3.75 mg de ^{60}Co? ***b***) ¿Cuál es la actividad de la muestra en Bq?

21.39 Se descubre que la mortaja de una momia tiene una actividad de ^{14}C de 9.7 desintegraciones por minuto por gramo de carbono; en cambio, los organismos vivos experimentan 16.3 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. A partir de la vida media de la desintegración del ^{14}C, que es de 5,715 años, calcule la antigüedad de la mortaja.

21.40 Un objeto de madera de un templo chino presenta una actividad de ^{14}C de 38.0 conteos por minuto al compararlo con una actividad de 58.2 conteos por minuto para una edad estándar de cero. A partir de la vida media para la desintegración del ^{14}C, que es de 5,715 años, determine la antigüedad del objeto.

21.41 El potasio-40 se desintegra en argón-40 con una vida media de 1.27×10^9 años. ¿Cuál es la antigüedad de una roca cuya razón de masa de ^{40}Ar a ^{40}K es 4.2?

21.42 La vida media para el proceso $^{238}\text{U} \longrightarrow {}^{206}\text{Pb}$ es 4.5×10^9 años. Una muestra de mineral contiene 75.0 mg de ^{238}U y 18.0 mg de ^{206}Pb. ¿Cuál es la antigüedad del mineral?

CAMBIOS DE ENERGÍA (sección 21.6)

21.43 La reacción de la termita, $Fe_2O_3(s) + 2\,Al(s) \longrightarrow 2\,Fe(s) + Al_2O_3(s)$, $\Delta H° = -851.5$ kJ/mol, es una de las reacciones exotérmicas más conocidas. El calor que se libera es suficiente para fundir el producto de hierro, por lo que la reacción se emplea para soldar metal bajo el océano. ¿Cuánto calor se libera por mol de Fe_2O_3 producido? ¿Cómo se compara esta cantidad de energía térmica con la energía liberada cuando 2 moles de protones y 2 moles de neutrones se combinan para formar 1 mol de partículas alfa? ¿Cuál es el cambio de masa por mol de Fe_2O_3 que acompaña a esta reacción?

21.44 Una balaza analítica de laboratorio mide la masa con una aproximación de 0.1 mg. ¿Qué cambio de energía acompañaría la pérdida de 0.1 mg en la masa?

21.45 ¿Cuánta energía se debe suministrar para romper un solo núcleo de aluminio-27 en protones y neutrones separados si un átomo de aluminio-27 tiene una masa de 26.9815386 uma? ¿Cuánta energía se requiere para 100.0 gramos de aluminio-27? (La masa de un electrón se especifica en la tercera de forros).

21.46 ¿Cuánta energía se debe suministrar para romper un solo núcleo de ^{21}Ne en protones y neutrones separados si el núcleo tiene una masa de 20.98846 uma? ¿Cuál es la energía de enlace nuclear para 1 mol de ^{21}Ne?

21.47 Las masas atómicas del hidrógeno-2 (deuterio), helio-4 y litio-6 son 2.014102 uma, 4.002602 uma y 6.0151228 uma, respectivamente. Para cada isótopo, calcule ***a***) la masa nuclear, ***b***) la energía de enlace nuclear y ***c***) la energía de enlace nuclear por nucleón. ***d***) ¿Cuál de estos tres isótopos tiene la mayor energía de enlace nuclear por nucleón? ¿Esto concuerda con las tendencias graficadas en la figura 21.12?

21.48 Las masas atómicas del nitrógeno-14, titanio-48 y xenón-129 son 13.999234 uma, 47.935878 uma y 128.904779 uma, respectivamente. Para cada isótopo, calcule ***a***) la masa nuclear, ***b***) la energía de enlace nuclear y ***c***) la energía de enlace nuclear por nucleón.

21.49 La energía de la radiación solar que llega a la Tierra es de 1.07×10^{16} kJ/min. ***a***) ¿Cuánta pérdida de masa del Sol ocurre en un día considerando solo la energía que llega a la Tierra? ***b***) Si la energía que se libera en la reacción

$$^{235}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{141}_{56}\text{Ba} + {}^{92}_{36}\text{Kr} + 3\,{}^{1}_{0}\text{n}$$

(masa nuclear de ^{235}U, 234.9935 uma; masa nuclear de ^{141}Ba, 140.8833 uma; masa nuclear de ^{92}Kr, 91.9021 uma) se considera como la que ocurre normalmente en un reactor nuclear, ¿qué masa de uranio-235 se requiere para igualar 0.10% de la energía solar que llega a la Tierra en 1.0 día?

21.50 De acuerdo con los siguientes valores de masa atómica, ^{1}H, 1.00782 uma; ^{2}H, 2.01410 uma; ^{3}H, 3.01605 uma; ^{3}He, 3.01603 uma; ^{4}He, 4.00260 uma, y la masa del neutrón que se especifica en el libro, calcule la energía liberada por mol en cada una de las siguientes reacciones nucleares, todas las cuales son posibilidades para un proceso controlado de fusión:

a) ${}^{2}_{1}\text{H} + {}^{3}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{1}_{0}\text{n}$
b) ${}^{2}_{1}\text{H} + {}^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{3}_{2}\text{He} + {}^{1}_{0}\text{n}$
c) ${}^{2}_{1}\text{H} + {}^{3}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{1}_{1}\text{H}$

21.51 ¿Cuál de los siguientes núcleos es más probable que tenga el mayor defecto de masa por nucleón: ***a***) ^{59}Co, ***b***) ^{11}B, ***c***) ^{118}Sn, ***d***) ^{243}Cm? Explique su respuesta.

21.52 El isótopo ${}^{62}_{28}$Ni tiene la mayor energía de amarre por nucleón de cualquier isótopo. Calcule este valor a partir de la masa atómica del níquel-62 (61.928345 uma) y compárelo con el valor dado para el hierro-56 en la tabla 21.7.

EFECTOS Y USOS DE LOS RADIOISÓTOPOS (secciones 21.7–21.9)

21.53 El yodo-131 es un radioisótopo conveniente para dar seguimiento a la actividad de la tiroides en los humanos. Es un emisor beta con una vida media de 8.02 días. La tiroides es la única glándula en el cuerpo que utiliza yodo. Una persona a la que se le aplica una prueba de actividad de la tiroides bebe una disolución de NaI, en la cual solo una pequeña porción del yoduro es radiactiva. ***a***) ¿Por qué el NaI es una buena elección como fuente de yodo? ***b***) Si se coloca un contador Geiger cer-

ca de la tiroides (que se encuentra cerca del cuello) justo después de que el paciente toma la disolución del yoduro de sodio, ¿cómo se verán los datos como una función del tiempo? ***c***) Una tiroides normal absorberá aproximadamente 12% del yoduro ingerido en pocas horas. ¿Cuánto tiempo tardará el yoduro radiactivo ingerido y absorbido por la tiroides en desintegrarse a 0.01% de su cantidad original?

21.54 ¿Por qué es importante que los radioisótopos empleados como herramientas de diagnóstico en medicina nuclear generen radiación gamma cuando decaen? ¿Por qué los emisores alfa no se utilizan como herramientas de diagnóstico?

21.55 ¿Cuál es el isótopo fisionable más común en un reactor nuclear comercial?

21.56 ¿Qué se entiende por uranio enriquecido? ¿En qué difiere el uranio enriquecido del uranio natural?

21.57 ¿Cuál es la función de las varillas de control en un reactor nuclear? ¿Qué sustancias se emplean para elaborar las varillas de control? ¿Por qué se eligen estas sustancias?

21.58 ***a***) ¿Cuál es la función del moderador en un reactor nuclear? ***b***) ¿Qué sustancia actúa como el moderador en un generador de agua a presión? ***c***) ¿Qué otras sustancias se emplean como moderador en los diseños de reactores nucleares?

21.59 Complete y balancee las ecuaciones nucleares para las siguientes reacciones de fisión o de fusión:

a) ${}^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + __$

b) ${}^{239}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{133}_{51}Sb + {}^{98}_{41}Nb + __\,{}^{1}_{0}n$

21.60 Complete y balancee las ecuaciones nucleares para las siguientes reacciones de fisión:

a) ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{160}_{62}Sm + {}^{72}_{30}Zn + __\,{}^{1}_{0}n$

b) ${}^{239}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{144}_{58}Ce + __ + 2\,{}^{1}_{0}n$

21.61 Una parte de la energía solar proviene de la reacción

$$4\,{}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + 2\,{}^{0}_{1}e$$

que requiere una temperatura de alrededor de 10^6 a 10^7 K. ***a***) Utilice la masa del núcleo de helio-4 dada en la tabla 21.7 para determinar cuánta energía se libera cuando la reacción ocurre con 1 mol de átomos de hidrógeno. *b*) ¿Por qué se requiere esa temperatura tan alta?

21.62 Las barras de combustible agotadas de un reactor de fisión son mucho más radiactivas que las barras de combustible originales. ***a***) ¿Qué le indica esto sobre los productos del proceso de fisión en relación con la banda de estabilidad? (Figura 21.2). ***b***) Como solo se liberan dos o tres neutrones por evento de fisión y sabiendo que el núcleo que experimenta fisión tiene una razón de neutrones a protones característica de un núcleo pesado, ¿qué tipo de desintegración esperaría que fuera dominante entre los productos de la fisión?

21.63 ¿Cuál tipo o tipos de reactores nucleares tienen estas características?

a) No utiliza un refrigerante secundario
b) Crea más material fisionable que el consumido
c) Emplea un gas, como el He o el CO_2, como el refrigerante primario

21.64 ¿Cuál tipo o tipos de reactores nucleares tienen estas características?

a) Puede utilizar uranio natural como combustible
b) No emplea un moderador
c) Se recarga sin necesidad de apagarlo

21.65 Los radicales hidroxilo pueden sustraer átomos de hidrógeno de las moléculas ("abstracción de hidrógeno"), y los iones hidróxido pueden sustraer protones de las moléculas ("desprotonación"). Escriba las ecuaciones de reacción y las estructuras de puntos de Lewis para las reacciones de abstracción de hidrógeno y desprotonación para el ácido carboxílico genérico R–COOH con el radical hidroxilo y el ion hidróxido, respectivamente. ¿Por qué el radical hidroxilo es más tóxico para los sistemas vivos que el ion hidróxido?

21.66 ¿Cuáles están clasificados como radiación ionizante: rayos X, partículas alfa, microondas de una red telefónica, rayos gamma?

21.67 Una rata de laboratorio es expuesta a una fuente de radiaciones alfa cuya actividad es de 14.3 mCi. ***a***) ¿Cuál es la actividad de la radiación en desintegraciones por segundo? ¿En Bq? ***b***) La rata tiene una masa de 385 g, se expone a la radiación por 14.0 s y absorbe 35% de las partículas alfa emitidas, cada una con una energía de 9.12×10^{-13} J. Calcule la dosis absorbida en milirad y gray. ***c***) Si la RBE de la radiación es de 9.5, calcule la dosis efectiva de absorción en mrem y Sv.

21.68 Una persona de 65 kg se expone accidentalmente durante 240 s a una fuente de 15 mCi de radiación beta que proviene de una muestra de ${}^{90}Sr$. ***a***) ¿Cuál es la actividad de la fuente de radiación en desintegraciones por segundo? ¿En Bq? ***b***) Cada partícula beta tiene una energía de 8.75×10^{-14} J y una persona absorbe 7.5% de la radiación. Suponga que la radiación que se absorbe se distribuye sobre el cuerpo completo de una persona y calcule la dosis absorbida en rad y gray. ***c***) Si la RBE de las partículas beta es 1.0, ¿cuál es la dosis efectiva en mrem y en sievert? ***d***) ¿Cómo se compara la magnitud de esta dosis de radiación con la de una mamografía (300 mrem)?

EJERCICIOS ADICIONALES

21.69 El radón-222 se desintegra a un núcleo estable mediante una serie de tres emisiones alfa y dos beta. ¿Cuál es el núcleo estable que se forma?

21.70 La ecuación 21.28 es la reacción nuclear responsable de gran parte de la producción de helio-4 en nuestro Sol. ¿Cuánta energía se libera en esta reacción?

21.71 El cloro tiene dos núclidos estables, ${}^{35}Cl$ y ${}^{37}Cl$. Por el contrario, el ${}^{36}Cl$ es un núclido radiactivo que se desintegra mediante emisión beta. ***a***) ¿Cuál es el producto de desintegración de ${}^{36}Cl$? ***b***) De acuerdo con las reglas empíricas sobre la estabilidad nuclear, explique por qué el núcleo de ${}^{36}Cl$ es menos estable que ${}^{35}Cl$ o ${}^{37}Cl$.

21.72 Cuando dos protones se fusionan en una estrella, el producto es ${}^{2}H$ más un positrón (ecuación 21.26). ¿Por qué se piensa que el producto más evidente de la reacción, ${}^{2}He$, es inestable?

21.73 Los científicos nucleares han sintetizado aproximadamente 1,600 núcleos no conocidos en la naturaleza. Es posible el descubrimiento de un mayor número mediante el bombardeo de iones pesados usando aceleradores de partículas de alta energía. Complete y balancee las siguientes reacciones, las cuales involucran bombardeos de iones pesados.

a) ${}^{6}_{3}Li + {}^{56}_{28}Ni \longrightarrow\ ?$

b) ${}^{40}_{20}Ca + {}^{248}_{96}Cm \longrightarrow {}^{147}_{62}Sm +\ ?$

c) $^{88}_{38}Sr + ^{84}_{36}Kr \longrightarrow ^{116}_{46}Pd + ?$
d) $^{40}_{20}Ca + ^{238}_{92}U \longrightarrow ^{70}_{30}Zn + 4\,^{1}_{0}n + 2?$

[21.74] El radioisótopo sintético del tecnecio-99, el cual se desintegra mediante emisión beta, es el isótopo más utilizado en la medicina nuclear. Los siguientes datos se recolectaron en una muestra de ^{99}Tc:

Desintegraciones por minuto	Tiempo (h)
180	0
130	2.5
104	5.0
77	7.5
59	10.0
46	12.5
24	17.5

Mediante estos datos, haga una gráfica y una curva adecuadas que coincidan para determinar la vida media.

[21.75] De acuerdo con las regulaciones actuales, la dosis máxima permitida de estroncio-90 en el cuerpo de un adulto es de 1 μCi (1×10^{-6} Ci). Mediante el uso de la velocidad de relación = kN, calcule el número de átomos de estroncio-90 que corresponde a esta dosis. ¿A qué masa de estroncio-90 corresponde esto? La vida media del estroncio-90 es de 28.8 años.

[21.76] Suponga que tiene un dispositivo detector que es capaz de contar cada evento de desintegración de una muestra radiactiva de plutonio-239 ($t_{1/2}$ es de 24,000 años). ¿Cuántos conteos por segundo obtendría a partir de una muestra que contiene 0.385 g de plutonio-239?

21.77 El acetato de metilo (CH_3COOCH_3) se forma mediante la reacción de ácido acético con alcohol metílico. Si el alcohol metílico se marca con oxígeno-18, este termina en el acetato de metilo:

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH + H^{18}OCH_3 \longrightarrow CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{}^{18}OCH_3 + H_2O$$

¿Qué enlaces se rompen en la reacción, el enlace C—OH del ácido y el enlace O—H del alcohol, o el enlace O—H del ácido y el enlace C—OH del alcohol? Explique.

21.78 Se diseñó un experimento para determinar si una planta acuática absorbía iones yoduro del agua. El yodo-131 ($t_{1/2}$ = 8.02 días) se agregó como trazador, en la forma de ion yoduro, a un tanque que contiene las plantas. La actividad inicial de una muestra de 1.00-μL del agua era de 214 conteos por minuto. Después de 30 días el nivel de actividad en una muestra de 1.00 μL era de 15.7 conteos por minuto. ¿Las plantas absorbieron el yoduro del agua? Explique.

21.79 Las masas nucleares de ^{7}Be, ^{9}Be y ^{10}Be son 7.0147, 9.0100 y 10.0113 uma, respectivamente. ¿Cuál de estos núcleos tiene la mayor energía de enlace por nucleón?

[21.80] Una muestra de 26.00 g de agua que contiene tritio, $^{3}_{1}H$, emite 1.50×10^{3} partículas beta por segundo. El tritio es un emisor beta débil, con una vida media de 12.3 años. ¿Qué fracción de todo el hidrógeno en la muestra de agua es tritio?

21.81 El Sol irradia energía al espacio a la velocidad de 3.9×10^{26} J/s. ***a)*** Calcule la velocidad de pérdida de masa del Sol en kg/s. ***b)*** ¿De qué manera se pierde esta masa? ***c)*** Se estima que el Sol contiene 9×10^{56} protones libres. ¿Cuántos protones por segundo se consumen en las reacciones nucleares en el Sol?

[21.82] La energía promedio que se libera en la fisión de un solo núcleo de uranio-235 es de aproximadamente 3×10^{-11} J. Si la conversión de esta energía a electricidad en una planta de energía nuclear tiene una eficiencia de 40%, ¿qué masa de uranio-235 experimenta fisión en un año en una planta que produce 1,000 megawatts? Recuerde que un watt es 1 J/s.

21.83 Pruebas realizadas con humanos en Boston en 1965 y 1966, posteriores a la época de las pruebas de la bomba atómica, revelaron cantidades promedio de aproximadamente 2 pCi de radiactividad de plutonio en un individuo promedio. ¿Cuántas desintegraciones por segundo implica este nivel de actividad? Si cada partícula alfa deposita 8×10^{-13} J de energía y si la persona promedio pesa 75 kg, calcule la radiación en 1 año a partir de dicho nivel de plutonio en rad y rem.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

21.84 Una muestra de 53.8 mg de perclorato de sodio contiene cloro-36 radiactivo (cuya masa atómica es 36.0 uma). Si 29.6% de los átomos de cloro en la muestra son de cloro-36 y el resto son átomos de cloro no radiactivo que se presentan en la naturaleza, ¿cuántas desintegraciones por segundo se producen mediante esta muestra? La vida media del cloro-36 es de 3.0×10^5 años.

21.85 Calcule la masa de octano, $C_8H_{18}(l)$, que se debe quemar en el aire para que evolucione en la misma cantidad de energía a la que produce mediante la fusión de 1.0 g de hidrógeno en la siguiente reacción de fusión:

$$4\,{}^{1}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + 2\,{}^{0}_{1}\text{e}$$

Suponga que todos los productos de la combustión del octano están en su fase gaseosa. Utilice los datos del ejercicio 21.50, del apéndice C y de la cubierta interior del libro. La entalpía estándar de formación del octano es -250.1 kJ/mol.

21.86 Una muestra de un emisor alfa con una actividad de 0.18 Ci se almacena en un contenedor sellado de 25.0 mL a 22 °C durante 245 días. ***a***) ¿Cuántas partículas alfa se forman durante este tiempo? ***b***) Suponiendo que cada partícula alfa se convierte en un átomo de helio, ¿cuál es la presión parcial del helio gaseoso en el contenedor después de un periodo de 245 días?

[**21.87**] Se quemaron en O_2 muestras de carbón de Stonehenge en Inglaterra, y el CO_2 gaseoso resultante se burbujeó en una disolución de $Ca(OH)_2$ (agua de cal), dando como resultado la precipitación de $CaCO_3$. El $CaCO_3$ se eliminó mediante filtración y secado. Una muestra de 788 mg de $CaCO_3$ tenía una radiactividad de 1.5×10^{-2} Bq debido al carbono-14. En comparación, los organismos vivos experimentan 15.3 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. Mediante el uso de la vida media del carbono-14, 5,715 años, calcule la antigüedad de la muestra de cal.

21.88 Se mezcla una muestra de 25.0-mL de una disolución de nitrato de bario 0.050 *M* con 25.0 mL de una disolución de sulfato de sodio 0.050 *M* marcado con azufre-35 radiactivo. La actividad de la disolución inicial de sulfato de sodio era de 1.22×10^6 Bq/mL. Una vez que el precipitado resultante se eliminó mediante filtración, se encontró que el filtrado restante tenía una actividad de 250 Bq/mL. ***a***) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que se realiza. ***b***) Calcule la K_{ps} para el precipitado en las condiciones del experimento.

A CONTINUACIÓN...

22.1 TENDENCIAS PERIÓDICAS Y REACCIONES QUÍMICAS
Iniciaremos con un repaso de las tendencias periódicas y los tipos de reacciones químicas, lo cual nos ayudará a enfocarnos en los patrones generales de comportamiento conforme examinemos cada familia de la tabla periódica.

22.2 HIDRÓGENO
El primer no metal a considerar es el hidrógeno, que forma compuestos con la mayoría de los otros no metales y con muchos metales.

22.3 GRUPO 8A: LOS GASES NOBLES
Luego consideraremos los gases nobles, los elementos del grupo 8A, que presentan una reactividad química muy limitada.

22.4 GRUPO 7A: LOS HALÓGENOS
Después exploraremos los elementos más electronegativos: los halógenos, grupo 7A.

22.5 OXÍGENO
Posteriormente estudiaremos el oxígeno, el elemento más abundante en masa, tanto en la corteza terrestre como en el cuerpo humano, y los compuestos óxidos y peróxidos que forma.

22.6 LOS DEMÁS ELEMENTOS DEL GRUPO 6A: S, Se, Te Y Po
Estudiaremos los demás miembros del grupo 6A (S, Se, Te y Po), entre los cuales, el azufre es el más importante.



VISTA DE UNA PUESTA DE SOL A TRAVÉS del cristal de una ventana.

22.7 NITRÓGENO
Luego consideraremos al nitrógeno, un componente fundamental de nuestra atmósfera. Forma compuestos en los que su número de oxidación varía de –3 a +5, incluyendo algunos tan importantes como el NH_3 y el HNO_3.

22.8 LOS OTROS ELEMENTOS DEL GRUPO 5A: P, As, Sb Y Bi
Respecto de los demás elementos del grupo 5A (P, As, Sb y Bi), analizaremos con detalle el fósforo, el más importante desde el punto de vista comercial y el único que desempeña una función relevante y benéfica en los sistemas biológicos.

22.9 CARBONO
Después examinaremos los compuestos inorgánicos del carbono.

22.10 LOS OTROS ELEMENTOS DEL GRUPO 4A: Si, Ge, Sn Y Pb
Estudiaremos el silicio, el elemento más abundante e importante de los miembros pesados del grupo 4A.

22.11 BORO
Finalmente, examinaremos el boro, el único elemento no metálico del grupo 3A.

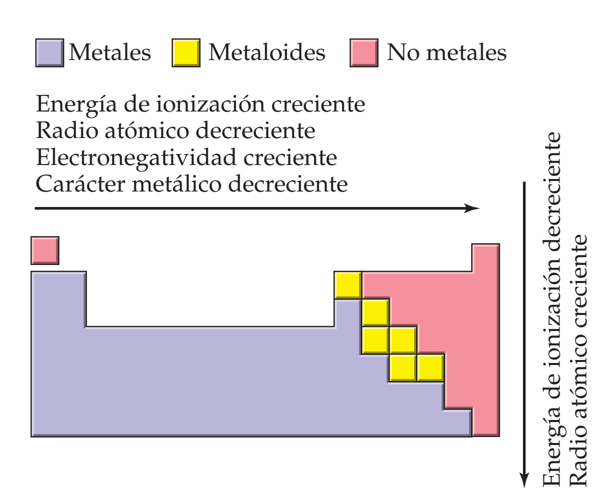
QUÍMICA DE LOS NO METALES

LA FOTOGRAFÍA QUE INICIA ESTE CAPÍTULO muestra la puesta del Sol sobre el océano, vista a través de una ventana. Todo lo ahí observado proviene de elementos no metálicos. El calor y la luz solar resultan de las reacciones nucleares de hidrógeno. Se sabe que el agua es H_2O; el vidrio también es un compuesto no metálico porque se basa en el dióxido de silicio, SiO_2.

En este capítulo se aplicará una perspectiva panorámica de la química descriptiva de los elementos no metálicos, empezando con el hidrógeno; luego avanzaremos grupo por grupo en la tabla periódica. Se considerará cómo se presentan los elementos en la naturaleza, cómo se obtienen de sus fuentes y cómo se utilizan. Se hará énfasis en el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y el carbono, porque estos cuatro no metales forman muchos compuestos importantes en el ámbito comercial y son el 99% de los átomos que necesitan las células vivas.

Conforme usted estudie la llamada *química descriptiva*, es importante buscar tendencias en lugar de intentar memorizar todos los hechos presentados. La tabla periódica es la herramienta más valiosa en esta tarea.

22.1 TENDENCIAS PERIÓDICAS Y REACCIONES QUÍMICAS



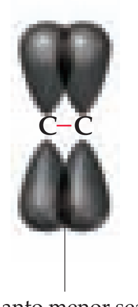
▲ **FIGURA 22.1 Tendencias en las propiedades de los elementos.**

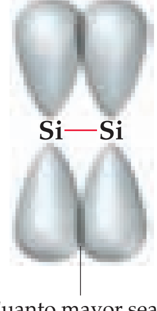
Recuerde que podemos clasificar a los elementos como metales, metaloides y no metales. (Sección 7.6) Con excepción del hidrógeno, el cual es un caso especial, los no metales ocupan la parte superior derecha de la tabla periódica. Esta división de elementos se relaciona muy bien con las tendencias en las propiedades de los elementos, como se resume en la ◀ **FIGURA 22.1**. Por ejemplo, la electronegatividad aumenta al desplazarnos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y disminuye al descender por un grupo. Así, los no metales son más electronegativos que los metales. Esta diferencia da lugar a la formación de sólidos iónicos en reacciones entre metales y no metales. (Secciones 7.6, 8.2 y 8.4) En cambio, los compuestos formados entre dos o más no metales son usualmente sustancias moleculares. (Secciones 7.8 y 8.4)

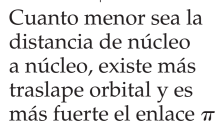
La química exhibida por el primer miembro de un grupo no metal puede diferir de la química de los miembros subsiguientes. Por ejemplo, los no metales del periodo 3 y más abajo pueden acomodar a un mayor número de vecinos enlazados. (Sección 8.7) Otra diferencia importante es que el primer elemento en cualquier grupo puede formar enlaces π con más facilidad. Esta tendencia se debe, en parte, al tamaño, porque los átomos pequeños pueden aproximarse más entre sí. Como resultado, el traslape de los orbitales *p*, lo cual da como resultado la formación de enlaces π, es más efectivo para el primer elemento de cada grupo (▼ **FIGURA 22.2**). Un traslape más efectivo significa enlaces π más fuertes, lo cual se refleja en las entalpías de enlace. (Sección 8.8) Por ejemplo, la diferencia entre las entalpías de los enlaces C—C y C═C es de aproximadamente 270 kJ/mol (Tabla 8.4); este valor refleja la "intensidad" de un enlace π carbono-carbono, y la diferencia entre los enlaces Si—Si y Si═Si es solo de alrededor de 100 kJ/mol, significativamente más baja que la del carbono.

Como se verá, los enlaces π son particularmente importantes en la química del carbono, el nitrógeno y el oxígeno, cada uno de los cuales es el primer miembro de su grupo. Los elementos más pesados en estos grupos tienden a formar solo enlaces sencillos.









Cuanto menor sea la distancia de núcleo a núcleo, existe más traslape orbital y es más fuerte el enlace π

Cuanto mayor sea la distancia de núcleo a núcleo, hay menos traslape orbital y es más débil el enlace π

▲ **FIGURA 22.2 Enlaces π de los elementos de los periodos 2 y 3.**

EJERCICIO RESUELTO 22.1 Identificación de las propiedades de los elementos

De los elementos Li, K, N, P y Ne, ¿cuál ***a***) es el más electronegativo, ***b***) tiene el mayor carácter metálico, ***c***) puede enlazarse a más de cuatro átomos vecinos en una molécula, ***d***) forma enlaces π con más facilidad?

SOLUCIÓN

Análisis Nos dan una lista de elementos y se nos pide predecir varias propiedades que puedan relacionarse con tendencias periódicas.

Estrategia Utilizaremos las figuras 22.1 y 22.2 para guiar nuestras respuestas.

Solución

a) La electronegatividad aumenta conforme se avanza hacia la parte superior derecha de la tabla periódica, excluyendo a los gases nobles. Así, N es el elemento más electronegativo de todos los mencionados.

b) El carácter metálico se correlaciona inversamente con la electronegatividad (cuanto menos electronegativo es un elemento, mayor es su carácter metálico). Por lo tanto, el elemento con el mayor carácter metálico es K, que es el más cercano a la esquina inferior izquierda de la tabla periódica.

c) Los no metales tienden a formar compuestos moleculares, así que nuestras opciones pueden limitarse a los tres no metales de la lista: N, P y Ne. Para formar más de cuatro enlaces, un elemento debe ser capaz de expandir su capa de valencia para permitir más de un octeto de electrones a su alrededor. La expansión de la capa de valencia ocurre para los elementos del tercer periodo o más abajo; el N y el Ne están en el periodo 2 y no experimentan expansión de su capa de valencia. Así, la respuesta es P.

d) Los no metales del periodo 2 forman enlaces π con mayor facilidad que los elementos del periodo 3 y más abajo. No existen compuestos conocidos que contengan enlaces covalentes con el Ne. Entonces, N es el elemento de la lista que forma enlaces π con mayor facilidad.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

De los elementos Be, C, Cl, Sb y Cs, ¿cuál ***a***) es el menos electronegativo, ***b***) presenta más carácter no metálico, ***c***) es más probable que participe de forma extensa en los enlaces π, ***d***) es más probable que sea un metaloide?

Respuestas: ***a***) Cs, ***b***) Cl, ***c***) C, ***d***) Sb

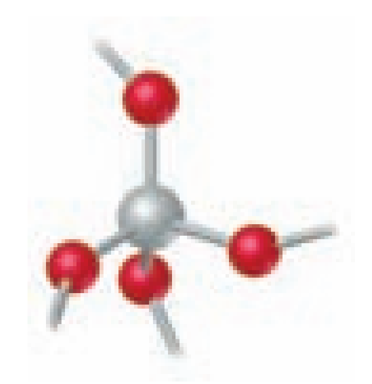
La gran capacidad de los elementos del periodo 2 para formar enlaces π es un factor importante para determinar las estructuras de estos elementos y sus compuestos. Por ejemplo, compare las formas elementales del carbono y el silicio. El carbono tiene cinco alótropos cristalinos principales: diamante, grafito, buckminsterfullereno, grafeno y nanotubos de carbono. (Secciones 12.7 y 12.9) El diamante es un sólido de red covalente que tiene enlaces σ C—C pero no posee enlaces π. El grafito, el buckminsterfullereno, el grafeno y los nanotubos de carbono tienen enlaces π que resultan del traslape lateral de los orbitales *p*. Sin embargo, el silicio elemental solo existe como un sólido de red covalente tipo diamante con enlaces σ; el silicio no tiene formas análogas al grafito, buckminsterfullereno, grafeno o nanotubos de carbono, aparentemente porque los enlaces π Si—Si son débiles.



PIÉNSELO UN POCO

¿Pueden formarse los enlaces dobles silicio-silicio en el silicio elemental?

De forma similar se observan diferencias importantes en los dióxidos de carbono y silicio (▶ **FIGURA 22.3**). El CO_2 es una sustancia molecular con enlaces dobles C═O, mientras que el SiO_2 es un sólido de red covalente en el que cuatro átomos de oxígeno se unen con cada átomo de silicio mediante enlaces sencillos, formando una estructura extendida que tiene la fórmula empírica SiO_2.



Fragmento de una red extendida de SiO_2; Si solo forma enlaces sencillos



CO_2; C forma enlaces dobles

▲ **FIGURA 22.3 Comparación de los enlaces en el SiO_2 y el CO_2.**



PIÉNSELO UN POCO

El nitrógeno se encuentra en la naturaleza como $N_2(g)$. ¿Esperaría que el fósforo se encontrara en la naturaleza como $P_2(g)$? Explique.

Reacciones químicas

Como el O_2 y el H_2O son abundantes en nuestro ambiente, es de particular importancia considerar cómo estas sustancias reaccionan con otros compuestos. Cerca de un tercio de las reacciones analizadas en este capítulo implican al O_2 (reacciones de oxidación o de combustión) o al H_2O (en especial las reacciones de transferencia de protones).

En las reacciones de combustión, (Sección 3.2) los compuestos que contienen hidrógeno producen H_2O; los que contienen carbono producen CO_2 (a menos que la cantidad de O_2 sea insuficiente; en tal caso, puede formarse CO o incluso C). Los compuestos que incluyen nitrógeno tienden a formar N_2, aunque es posible que se forme NO en casos especiales o en pequeñas cantidades. Una reacción que ilustra lo anterior es:

$$4\,CH_3NH_2(g) + 9\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g) + 2\,N_2(g) \qquad [22.1]$$

La formación de H_2O, CO_2 y N_2 refleja la gran estabilidad termodinámica de estas sustancias, indicada por las grandes energías de enlace de los enlaces O—H, C═O y N≡N (463, 799 y 941 kJ/mol, respectivamente). (Sección 8.8)

Cuando trate con reacciones de transferencia de protones, recuerde que cuanto más débil es un ácido de Brønsted-Lowry, más fuerte es su base conjugada. (Sección 16.2) Por ejemplo, el H_2, OH^-, NH_3 y CH_4 son donadores de protones extremadamente débiles que *no* tienden a actuar como ácidos en presencia de agua. Así, las especies que de ellos se forman mediante la eliminación de uno o más protones son bases extremadamente fuertes. Todos reaccionan con facilidad con agua, eliminando protones del H_2O para formar OH^-. Dos reacciones representativas son:

$$CH_3^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + OH^-(ac) \qquad [22.2]$$

$$N^{3-}(ac) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow NH_3(ac) + 3\,OH^-(ac) \qquad [22.3]$$

EJERCICIO RESUELTO 22.2 **Predicción de los productos de reacciones químicas**

Prediga los productos formados en cada una de las siguientes reacciones y escriba una ecuación balanceada:

a) $CH_3NHNH_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$

b) $Mg_3P_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

SOLUCIÓN

Análisis: Se proporcionan los reactivos de dos ecuaciones químicas y se pide predecir los productos y después balancear las ecuaciones.

Estrategia Deben analizarse los reactivos para ver si es posible reconocer un tipo de reacción. En ***a***) el compuesto de carbono está reaccionando con O_2, lo cual sugiere una reacción de combustión. En ***b***) el agua reacciona con un compuesto iónico. El anión, P^{3-}, es una base fuerte y el H_2O puede actuar como un ácido; así, los reactivos sugieren una reacción ácido-base (transferencia de protones).

Solución

a) De acuerdo con la constitución elemental del compuesto de carbono, esta reacción de combustión debería producir CO_2, H_2O y N_2:

$$2\ CH_3NHNH_2(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g) + 2\ N_2(g)$$

b) El Mg_3P_2 es iónico y consiste en iones Mg^{2+} y P^{3-}. El ion P^{3-}, como el N^{3-}, tiene una fuerte afinidad por los protones y reacciona con H_2O para formar OH^- y PH_3 (PH^{2-}, PH_2^- y PH_3 son donadores de protones extremadamente débiles).

$$Mg_3P_2(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ PH_3(g) + 3\ Mg(OH)_2(s)$$

El $Mg(OH)_2$ tiene baja solubilidad en agua y precipitará.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba una ecuación balanceada para la reacción de hidruro de sodio sólido con agua.

Respuesta: $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$

22.2 HIDRÓGENO

El químico inglés Henry Cavendish (1731-1810) fue el primero en obtener hidrógeno puro. Debido a que el elemento produce agua cuando arde en aire, el químico francés Antoine Lavoisier (Figura 3.1) le dio el nombre de *hidrógeno*, lo cual significa “productor de agua” (del griego *hydro*, agua, y *gennao*, producir).

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo. Es el combustible nuclear consumido por nuestro Sol y otras estrellas para producir energía. (Sección 21.8) Aunque cerca de 75% de la masa conocida del universo está compuesta por hidrógeno, este solo constituye 0.87% de la masa de la Tierra. La mayor parte del hidrógeno de nuestro planeta está asociado con el oxígeno. El agua, la cual es 11% de hidrógeno en masa, es el compuesto de hidrógeno más abundante.

Isótopos del hidrógeno

El isótopo más común del hidrógeno, ${}^1_1H$, tiene un núcleo que consiste en un solo protón. Este isótopo, algunas veces conocido como **protio**,* representa 99.9844% del hidrógeno presente en la naturaleza.

Hay otros dos isótopos conocidos: ${}^2_1H$, cuyo núcleo contiene un protón y un neutrón, y ${}^3_1H$, cuyo núcleo contiene un protón y dos neutrones. El isótopo ${}^2_1H$, **deuterio**, representa 0.0156% del hidrógeno presente en la naturaleza. No es radiactivo y es frecuente darle el símbolo D en las fórmulas químicas, como en D_2O (óxido de deuterio), que se conoce como *agua pesada*.

Debido a que un átomo de deuterio tiene aproximadamente el doble de masa que un átomo de protio, las propiedades de las sustancias que contienen deuterio varían de aquellas análogas que contienen protio. Por ejemplo, los puntos de fusión y ebullición normales de D_2O son 3.81 °C y 101.42 °C, respectivamente, contra 0.00 °C y 100.00 °C para H_2O. No es sorpren-

*La asignación de nombres únicos a los isótopos se limita al hidrógeno. Debido a las diferencias proporcionalmente grandes en sus masas, los isótopos del H muestran diferencias más apreciables en sus propiedades que los isótopos de elementos más pesados.

dente que la densidad de D_2O a 25 °C (1.104 g/mL) sea mayor que la de H_2O (0.997 g/mL). Reemplazar protio con deuterio (un proceso llamado *deuteración*) también tiene un profundo efecto sobre las velocidades de las reacciones, un fenómeno llamado *efecto isotópico cinético*. Por ejemplo, el agua pesada puede obtenerse mediante la electrólisis $[2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)]$ de agua ordinaria, porque la pequeña cantidad de D_2O natural en la muestra experimenta electrólisis más lentamente que el H_2O y, por lo tanto, se concentra durante la reacción.

El tercer isótopo, ${}^{3}_{1}H$, **tritio,** es radiactivo, con una vida media de 12.3 años:

$$ {}^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{0}_{-1}e \qquad t_{1/2} = 12.3 \text{ años} \qquad [22.4] $$

Debido a su vida media corta, solo existen cantidades trazas de tritio de forma natural. El isótopo se sintetiza en reactores nucleares mediante el bombardeo de litio-6 con neutrones.

$$ {}^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{4}_{2}He \qquad [22.5] $$

El deuterio y el tritio son útiles al estudiar reacciones de compuestos que contienen hidrógeno. Un compuesto puede "marcarse" reemplazando uno o más átomos de hidrógeno ordinario en sitios específicos dentro de una molécula por deuterio o tritio. Al comparar las posiciones de los átomos marcados en los reactivos y los productos, con frecuencia se infiere el mecanismo de la reacción. Por ejemplo, cuando se agrega alcohol metílico (CH_3OH) en D_2O, el átomo de H del enlace O—H se intercambia rápidamente con los átomos de D, formando CH_3OD. Los átomos de H del grupo CH_3 no se intercambian. Este experimento demuestra la estabilidad cinética de los enlaces C—H y revela la rapidez a la que se rompe y se vuelve a formar el enlace O—H de la molécula.

Propiedades del hidrógeno

El hidrógeno es el único elemento que no es miembro de ninguna familia de la tabla periódica. Debido a su configuración electrónica $1s^1$, por lo general se coloca arriba del litio. Sin embargo, definitivamente *no* es un metal alcalino, pues forma un ion positivo con mucho menos facilidad que cualquiera de estos. La energía de ionización del átomo de hidrógeno es 1312 kJ/mol, mientras que la del litio es 520 kJ/mol.

En ocasiones, el hidrógeno se coloca arriba de los halógenos en la tabla periódica porque el átomo de hidrógeno puede aceptar un electrón para formar el *ion hidruro*, H^-, que tiene la misma configuración electrónica que el helio. Sin embargo, la afinidad electrónica del hidrógeno ($E = -73$ kJ/mol) no es tan grande como la de cualquier halógeno. En general, el hidrógeno no se parece ni a los halógenos ni a los metales alcalinos.

A temperatura ambiente, el hidrógeno elemental existe como un gas incoloro, inodoro e insípido, compuesto por moléculas diatómicas. Al H_2 se le puede llamar *dihidrógeno*, pero se le conoce de manera más común como *hidrógeno molecular* o simplemente hidrógeno. Como H_2 es no polar y solo tiene dos electrones, las fuerzas atractivas entre las moléculas son extremadamente débiles. Como resultado, el punto de fusión (−259 °C) y el punto de ebullición (−253 °C) de H_2 son muy bajos.

La entalpía de enlace H—H (436 kJ/mol) es elevada para un solo enlace. (Tabla 8.4) En comparación, la entalpía de enlace Cl—Cl es de solo 242 kJ/mol. Como H_2 tiene un enlace fuerte, la mayoría de sus reacciones son lentas a temperatura ambiente. Sin embargo, la molécula se activa con facilidad mediante calor, irradiación o catálisis. El proceso de activación en general produce átomos de hidrógeno, que son muy reactivos. Una vez que H_2 se activa, reacciona de manera rápida y exotérmica con una amplia variedad de sustancias.


PIÉNSELO UN POCO

Si el H_2 se activa para producir H^+, ¿cuál debe ser el otro producto?

El hidrógeno forma enlaces covalentes fuertes con muchos elementos, incluyendo al oxígeno; la entalpía de enlace O—H es 463 kJ/mol. La formación del enlace fuerte O—H hace del hidrógeno un agente reductor efectivo para muchos óxidos metálicos. Por ejemplo, cuando el H_2 pasa sobre CuO calentado, se produce cobre:

$$ CuO(s) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + H_2O(g) \qquad [22.6] $$

Cuando el H_2 se enciende en presencia de aire, se lleva a cabo una reacción vigorosa que forma H_2O. El aire, con solo 4% de H_2 por volumen, es potencialmente explosivo. La combustión de mezclas hidrógeno-oxígeno se utiliza en motores de cohetes de combustible líquido como en los transbordadores espaciales. El hidrógeno y el oxígeno se almacenan a temperaturas bajas en forma líquida.

Producción de hidrógeno

Cuando se necesita una pequeña cantidad de H_2 en el laboratorio, por lo general se obtiene mediante la reacción de un metal activo como el zinc y un ácido fuerte diluido como HCl o H_2SO_4:

$$Zn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad [22.7]$$

La reacción del metano con vapor de agua a 1100 °C produce grandes cantidades de H_2. Podemos visualizar este proceso que implica dos reacciones:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g) \qquad [22.8]$$

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g) \qquad [22.9]$$

El carbono calentado con agua a cerca de 1000 °C es otra fuente de H_2:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + CO(g) \qquad [22.10]$$

Esta mezcla, conocida como *gas de agua*, se utiliza como un combustible industrial.

UNA MIRADA DE CERCA

LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

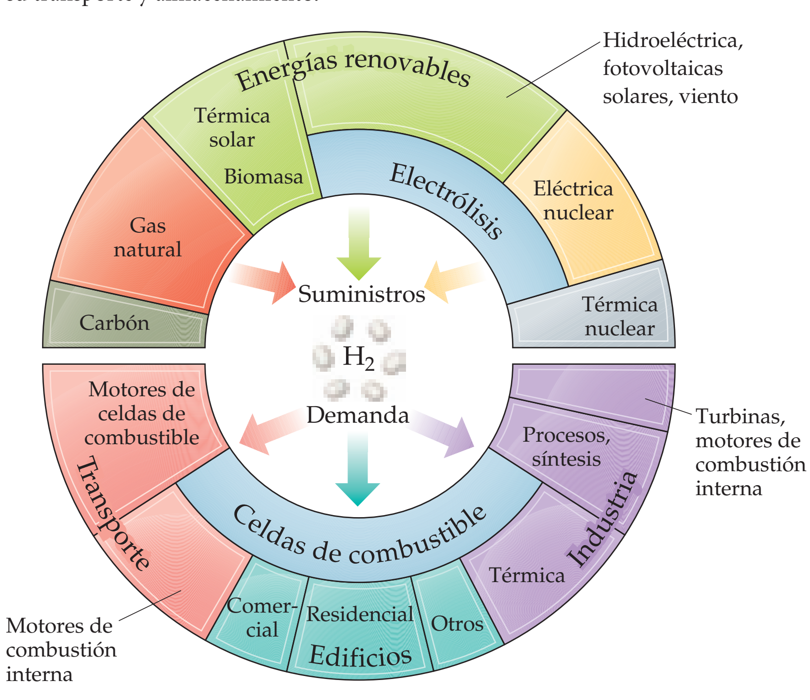
La reacción del hidrógeno con oxígeno es altamente exotérmica:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) \quad \Delta H = -483.6\text{ kJ} \qquad [22.11]$$

Debido a que el único producto de la reacción es vapor de agua, resulta atractiva la idea de utilizar hidrógeno como combustible en una celda de combustible para automotor. (Sección 20.7) De otra forma, el hidrógeno podría quemarse directamente con oxígeno de la atmósfera en un motor de combustión interna. En cualquier caso, sería necesario generar hidrógeno elemental a gran escala y preparar su transporte y almacenamiento.

La ▼ **FIGURA 22.4** ilustra varias fuentes y usos del H_2 como combustible. La generación de H_2 a través de la electrólisis del agua es, en principio, la ruta más limpia porque este proceso, el inverso de la ecuación 22.11, solo produce hidrógeno y oxígeno. (Figura 1.7 y Sección 20.9) Sin embargo, la energía necesaria para electrolizar al agua debe provenir de alguna parte. Si se queman combustibles fósiles para generar esta energía, no se avanza demasiado hacia una verdadera economía del hidrógeno. En cambio, si la energía para la electrólisis proviene de una planta de energía hidroeléctrica o nuclear, de celdas solares o mediante generadores de viento, podría evitarse el consumo de fuentes de energía no renovable y la producción no deseada de CO_2.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 22.29, 22.30, 22.91



◀ **FIGURA 22.4 La "economía del hidrógeno" requeriría la producción de hidrógeno a partir de varias fuentes y utilizaría hidrógeno en aplicaciones relacionadas con la energía.**

La electrólisis del agua consume demasiada energía y, por consecuencia, es muy costosa para utilizarla de manera comercial en la producción de H_2. Sin embargo, se genera H_2 como un producto secundario en la electrólisis de disoluciones de salmuera (NaCl), durante la elaboración comercial de Cl_2 y NaOH:

$$2\,NaCl(ac) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}} H_2(g) + Cl_2(g) + 2\,NaOH(ac) \qquad [22.12]$$



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los estados de oxidación de los átomos de H en las ecuaciones 22.7 a 22.12?

Usos del hidrógeno

El hidrógeno es comercialmente importante. Al año se producen cerca de 5.0×10^{10} kg (50 millones de toneladas métricas) en todo el mundo. Alrededor de la mitad del H_2 producido se utiliza para sintetizar amoniaco mediante el proceso Haber. (Sección 15.2) Gran parte del hidrógeno restante se emplea para convertir hidrocarburos de elevada masa molecular a partir del petróleo a hidrocarburos de baja masa molecular adecuados para combustibles (gasolina, diesel y otros) en un proceso conocido como *resquebrajamiento* (o *cracking*). El hidrógeno también se utiliza para producir metanol (CH_3OH) mediante la reacción catalítica de CO y H_2 a presión y temperatura altas:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g) \qquad [22.13]$$

Compuestos binarios del hidrógeno

El hidrógeno reacciona con otros elementos para formar tres tipos de compuestos: **1.** hidruros iónicos, **2.** hidruros metálicos y **3.** hidruros moleculares.

Los **hidruros iónicos** se forman con metales alcalinos y alcalinotérreos pesados (Ca, Sr y Ba). Estos metales activos son mucho menos electronegativos que el hidrógeno. Como consecuencia, los átomos de hidrógeno adquieren electrones de ellos para formar iones hidruro (H^-):

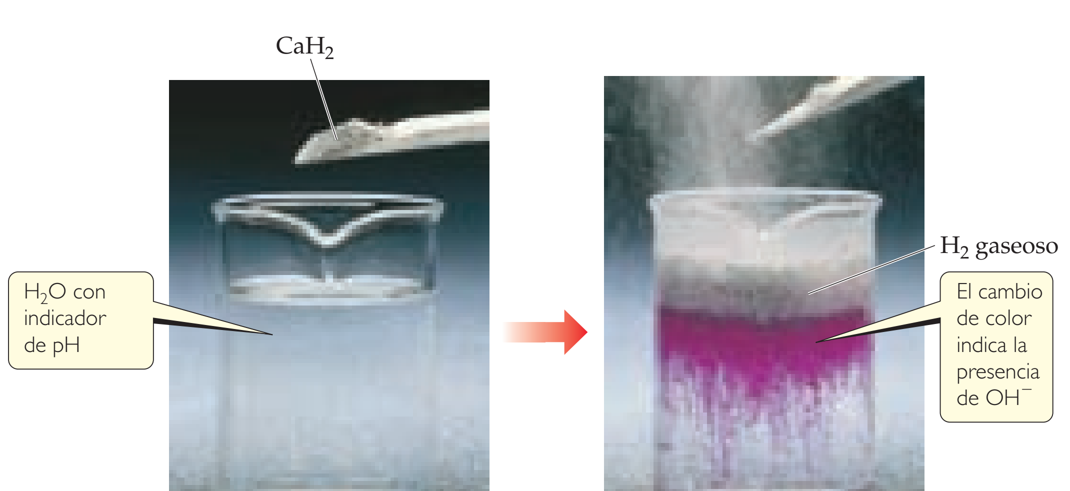
$$Ca(s) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s) \qquad [22.14]$$

El ion hidruro es muy básico y reacciona con facilidad con compuestos que tienen, incluso, protones ácidos que son débiles para formar H_2:

$$H^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + OH^-(ac) \qquad [22.15]$$

Por lo tanto, los hidruros iónicos pueden utilizarse como fuentes adecuadas (aunque costosas) de H_2.

El hidruro de calcio (CaH_2) se utiliza para inflar balsas salvavidas, globos meteorológicos y otros dispositivos similares, donde se necesita un medio sencillo y compacto para producir H_2 (▼ **FIGURA 22.5**).



IMAGINE

Esta reacción es exotérmica. ¿El vaso de precipitados de la derecha está más caliente o más frío que el vaso de la izquierda?

◄ **FIGURA 22.5 Reacción de CaH_2 con agua.**

La reacción entre H^- y H_2O (ecuación 22.15) es una reacción ácido-base *y* una reacción rédox. Por lo tanto, el ion H^- es una buena base *y* un buen agente reductor. En efecto, los hidruros pueden reducir el O_2 a OH^-:

$$2\,NaH(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NaOH(s) \qquad [22.16]$$

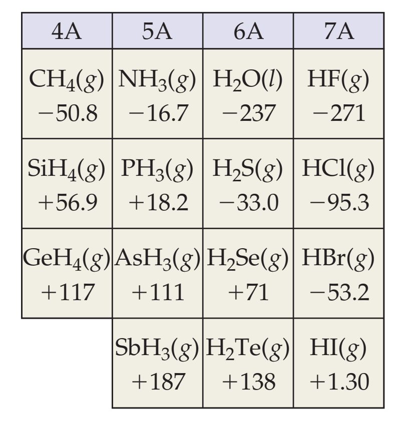
Por esta razón, los hidruros en general se almacenan en un ambiente libre de humedad y aire.

Los **hidruros metálicos** se forman cuando el hidrógeno reacciona con metales de transición. Estos compuestos llevan este nombre debido a que mantienen sus propiedades metálicas, aunque no son sustancias moleculares, lo mismo que los metales. En muchos hidruros metálicos, la relación de átomos de metal con respecto a los átomos de hidrógeno no es fija ni se establece en relación de números enteros pequeños. La composición puede variar en un intervalo, dependiendo de las condiciones de la reacción. Por ejemplo, es posible producir TiH_2, pero las preparaciones en general dan $TiH_{1.8}$. A estos hidruros metálicos no estequiométricos algunas veces se les llama *hidruros intersticiales*. Como los átomos de hidrógeno son suficientemente pequeños para encajar entre los sitios ocupados por los átomos metálicos, entonces muchos hidruros metálicos se comportan como aleaciones intersticiales. (Sección 12.3)

El paladio es el más interesante hidruro metálico intersticial. El paladio puede tomar un volumen de hidrógeno de casi 900 veces su propio volumen, haciéndolo muy atractivo para almacenar hidrógeno en cualquier situación futura para la "economía del hidrógeno". Sin embargo, para ser prácticos, cualquier compuesto que almacene hidrógeno deberá contener 75% o más de este por masa y ser capaz de cargarlo y descargarlo con rapidez y seguridad a temperatura ambiente.

IMAGINE

¿Cuál es el hidruro más estable termodinámicamente? ¿Cuál es el menos estable termodinámicamente?



4A	5A	6A	7A
$CH_4(g)$ −50.8	$NH_3(g)$ −16.7	$H_2O(l)$ −237	$HF(g)$ −271
$SiH_4(g)$ +56.9	$PH_3(g)$ +18.2	$H_2S(g)$ −33.0	$HCl(g)$ −95.3
$GeH_4(g)$ +117	$AsH_3(g)$ +111	$H_2Se(g)$ +71	$HBr(g)$ −53.2
	$SbH_3(g)$ +187	$H_2Te(g)$ +138	$HI(g)$ +1.30

▲ **FIGURA 22.6 Energías libres estándar de formación de hidruros moleculares.** Todos los valores están en kilojoules por mol de hidruro.



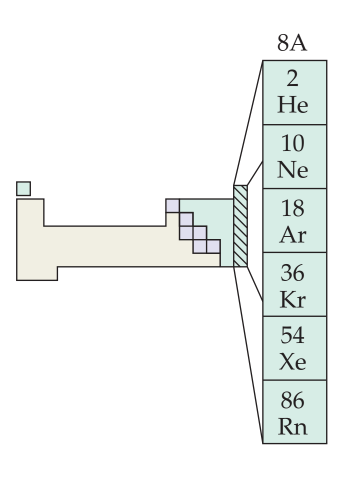
PIÉNSELO UN POCO

El paladio tiene una densidad de 12.023 g/cm^3. ¿Podrá una muestra de Pd, con un volumen de 1 cm^3, incrementar su masa a 900 g adsorbiendo hidrógeno?

Los **hidruros moleculares**, formados por no metales y metaloides, son gases o líquidos en condiciones estándar. Los hidruros moleculares simples aparecen en la ◀ **FIGURA 22.6**, junto con sus energías libres estándar de formación, ΔG_f°. (Sección 19.5) En cada familia la estabilidad térmica (medida mediante ΔG_f°) disminuye cuando descendemos por la misma. (Recuerde que cuanto más estable es un compuesto con respecto a sus elementos en condiciones estándar, más negativo es su ΔG_f°).

22.3 GRUPO 8A: LOS GASES NOBLES

Los elementos del grupo 8A no son reactivos químicamente. De hecho, la mayoría de nuestras referencias a estos elementos se han relacionado con sus propiedades físicas, como cuando se explicaron las fuerzas intermoleculares. (Sección 11.2) La relativa inactividad de estos elementos se debe a la presencia de un octeto completo de electrones en la capa de valencia (con excepción del He, el cual tiene una capa 1*s* llena). La estabilidad de tales arreglos se refleja en las altas energías de ionización de los elementos del grupo 8A. (Sección 7.4)



Estos elementos son gases a temperatura ambiente. Son componentes de la atmósfera terrestre, excepto el radón, el cual existe solamente como un radioisótopo de vida corta. (Sección 21.9) Solo el argón es relativamente abundante. (Tabla 18.1) El neón, argón, criptón y xenón se recuperan del aire líquido por destilación. Estos cuatro gases nobles se emplean para la iluminación, en pantallas y en aplicaciones de láser, donde se excita eléctricamente a los átomos y los electrones que están en un estado de alta energía emiten luz al caer al estado base. (Sección 6.2) El argón se utiliza como atmósfera inerte en bombillas eléctricas. El gas conduce el calor lejos del filamento, pero no reacciona con él. También se usa como atmósfera protectora para prevenir la oxidación en soldaduras y en ciertos procesos metalúrgicos de alta temperatura.

El helio es, en muchas formas, el más importante de los gases nobles. El helio líquido se utiliza como refrigerante para realizar experimentos a muy bajas temperaturas. Hierve a 4.2 K y 1 atm de presión, el punto de ebullición más bajo de cualquier sustancia. Se encuentra en concentraciones relativamente altas en muchos pozos de gas natural y puede obtenerse de estos.

Compuestos de los gases nobles

Debido a que los gases nobles son extremadamente estables, solo reaccionan en condiciones muy rigurosas. Se espera que los gases nobles más pesados tengan más posibilidades de formar compuestos porque sus energías de ionización son más bajas. (Figura 7.9) Una energía de ionización más baja sugiere la posibilidad de compartir un electrón con otro átomo, dando lugar a un enlace químico. También, debido a que los elementos del grupo 8A (excepto el helio) ya contienen ocho electrones en su capa de valencia, la formación de enlaces covalentes requerirá una capa de valencia expandida. La expansión de la capa de valencia ocurre más fácilmente en átomos más grandes. (Sección 8.7)

El primer compuesto de un gas noble fue reportado en 1962. Este descubrimiento causó sensación porque restó importancia a la creencia de que los elementos de los gases nobles en realidad eran inertes. El estudio inicial incluyó al xenón en combinación con flúor, el elemento que se esperaría que fuera el más reactivo en jalar la densidad electrónica de otro átomo. Desde entonces, los químicos han preparado diversos compuestos de xenón con flúor o con oxígeno (▼ TABLA 22.1). Los fluoruros XeF_2, XeF_4 y XeF_6 se producen por la reacción directa de los elementos. Al variar la proporción de los reactivos y alterar las condiciones de la reacción, se puede obtener uno de los tres compuestos. Los compuestos que contienen oxígeno se forman cuando los fluoruros reaccionan con agua como, por ejemplo,

$$XeF_6(s) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow XeO_3(ac) + 6\,HF(ac) \qquad [22.17]$$

EJERCICIO RESUELTO 22.3 Predicción de una estructura molecular

Utilice el modelo RPECV para predecir la estructura del XeF_4.

SOLUCIÓN

Análisis Debemos predecir la estructura geométrica a partir únicamente de la fórmula molecular.

Estrategia Primero se escribe la estructura de Lewis para la molécula. Después se cuenta el número de pares de electrones (dominios) alrededor del átomo central de Xe y se utiliza ese número y el de enlaces para predecir la geometría.

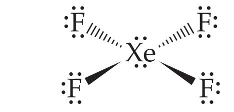
Solución Hay 36 electrones de la capa de valencia (8 del xenón y 7 de cada uno de los cuatro átomos de flúor). Si se hacen cuatro enlaces sencillos Xe-F, cada flúor tiene su octeto satisfecho. Entonces el Xe tiene 12 electrones en su capa de valencia, por lo que se espera una disposición octaédrica de seis pares de electrones. Dos de estos son pares no enlazantes. Debido a que los pares no enlazantes requieren más volumen que los pares de enlace (Sección 9.2), es razonable esperar que los pares no enlazantes sean opuestos entre sí. La estructura esperada es cuadrada plana, como se muestra en la ► FIGURA 22.7.

Comentario La estructura determinada experimentalmente coincide con esta predicción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Describa la geometría de dominio de electrones y la geometría molecular del XeF_2.

Respuesta: trigonal bipiramidal, lineal



▲ **FIGURA 22.7 Tetrafluoruro de xenón.**

Los otros elementos de los gases nobles forman compuestos menos fácilmente que el xenón. Durante muchos años, solo se conocía con certeza un compuesto binario del criptón, KrF_2, que se descompone en sus elementos a −10 °C. Otros compuestos del criptón se han obtenido a temperaturas muy bajas (40 K).

TABLA 22.1 • Propiedades de los compuestos de xenón

Compuesto	Estado de oxidación del Xe	Punto de fusión (°C)	ΔH_f° (kJ/mol)[a]
XeF_2	+2	129	−109(*g*)
XeF_4	+4	117	−218(*g*)
XeF_6	+6	49	−298(*g*)
$XeOF_4$	+6	−41 a −28	+146(*l*)
XeO_3	+6	—[b]	+402(*s*)
XeO_2F_2	+6	31	+145(*s*)
XeO_4	+8	—[c]	—

[a]A 25 °C, para el compuesto en el estado indicado.
[b]Sólido; se descompone a 40 °C.
[c]Sólido; se descompone a −40 °C.

22.4 GRUPO 7A: LOS HALÓGENOS

7A
9 F
17 Cl
35 Br
53 I
85 At

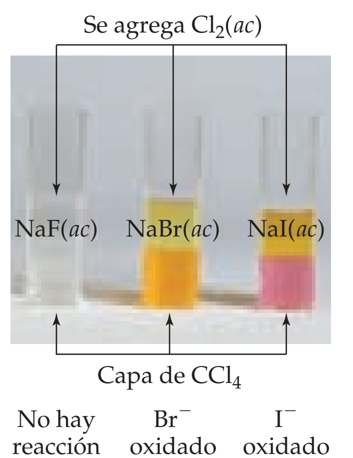
Los elementos del grupo 7A, los halógenos, tienen configuraciones electrónicas externas ns^2np^5, donde n varía de 2 a 6. Los halógenos tienen afinidades electrónicas negativas grandes (Sección 7.5) y casi siempre alcanzan una configuración de gas noble ganando un electrón, lo cual da como resultado un estado de oxidación de −1. El flúor, que es el elemento más electronegativo, solo existe en compuestos en el estado −1. Los demás halógenos también presentan estados de oxidación positivos de hasta +7 en combinación con átomos más electronegativos como los del O. En los estados de oxidación positivos, los halógenos tienden a ser buenos agentes oxidantes, que aceptan electrones con facilidad.

El cloro, bromo y yodo se encuentran como halogenuros en el agua de mar y en depósitos de sal. El flúor está presente en los minerales fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) y fluoroapatita [$Ca_5(PO_4)_3F$].* Solo la fluorita es una importante fuente comercial de flúor.

Todos los isótopos del astato son radiactivos. El isótopo de vida más larga es el astato-210, que tiene una vida media de 8.1 horas y se desintegra principalmente mediante la captura de electrones. Debido a que el astato es muy inestable, se conoce muy poco sobre su química.

IMAGINE

¿Br_2 e I_2 aparentan ser más solubles o menos solubles en CCl_4 que en H_2O?



▲ **FIGURA 22.8 Reacción de Cl_2 con disoluciones acuosas de NaF, NaBr y NaI.** La capa superior de líquido es agua; la capa inferior de líquido es tetracloruro de carbono.

Propiedades y preparación de los halógenos

La mayoría de las propiedades de los halógenos varían de forma regular al movernos del flúor hacia el yodo (▼ TABLA 22.2).

En condiciones ordinarias, los halógenos existen como moléculas diatómicas. En los estados sólido y líquido, las moléculas se mantienen unidas mediante las fuerzas de dispersión. (Sección 11.2) Como I_2 es la más grande y la más polarizable de las moléculas de halógeno, las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de I_2 son las más fuertes. Así, la molécula de I_2 tiene los puntos de fusión y de ebullición más elevados. A temperatura ambiente y 1 atm de presión, I_2 es un sólido púrpura, Br_2 es un líquido café rojizo, y Cl_2 y F_2 son gases. (Figura 7.27) El cloro se licua fácilmente bajo compresión a temperatura ambiente y, en general, se almacena y maneja en forma líquida bajo presión en recipientes de acero.

La entalpía de enlace comparativamente baja de F_2 (155 kJ/mol) explica en parte la reactividad extrema del flúor elemental. Debido a su alta reactividad, es difícil trabajar con F_2. Ciertos metales, como el cobre y el níquel, pueden utilizarse para contener F_2 porque sus superficies forman una capa protectora de fluoruro metálico. El cloro y los halógenos más pesados también son reactivos, aunque menos que el flúor.

Debido a sus electronegatividades altas, los halógenos tienden a ganar electrones de otras sustancias y, por consiguiente, actúan como agentes oxidantes. La capacidad oxidante de los halógenos, indicada por sus potenciales de reducción estándar, disminuye conforme se desciende por el grupo. Como resultado, un halógeno dado es capaz de oxidar los aniones de los haluros que están debajo de él. Por ejemplo, Cl_2 oxidará a Br^- y a I^-, pero no a F^-, como se observa en la ◀ FIGURA 22.8.

TABLA 22.2 • Algunas propiedades de los halógenos

Propiedad	F	Cl	Br	I
Radio atómico (Å)	0.71	0.99	1.14	1.33
Radio iónico, X^- (Å)	1.33	1.81	1.96	2.20
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1681	1251	1140	1008
Afinidad electrónica (kJ/mol)	−328	−349	−325	−295
Electronegatividad	4.0	3.0	2.8	2.5
Entalpía de enlace sencillo X—X (kJ/mol)	155	242	193	151
Potencial de reducción (V): $\frac{1}{2}X_2(ac) + e^- \longrightarrow X^-(ac)$	2.87	1.36	1.07	0.54

*Los minerales son sustancias sólidas presentes en la naturaleza. En general, se conocen por sus nombres comunes y no por sus nombres químicos. Lo que se conoce como roca es un agregado de diferentes tipos de minerales.

EJERCICIO RESUELTO 22.4 **Predicción de reacciones químicas entre los halógenos**

Escriba la ecuación balanceada para la reacción, si existe alguna, que ocurre entre ***a***) $I^-(ac)$ y $Br_2(l)$, ***b***) $Cl^-(ac)$ e $I_2(s)$.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide determinar si ocurre una reacción cuando se combinan un halogenuro en particular y un halógeno.

Estrategia Un halógeno dado es capaz de oxidar aniones de los halógenos que se encuentran abajo de él en la tabla periódica. Así, en cada par, el halógeno con el número atómico más pequeño terminará como el ion halogenuro. Si el halógeno con el número atómico más pequeño ya es el halogenuro, entonces no habrá reacción. Por lo tanto, la clave para determinar si ocurre una reacción consiste en localizar a los elementos en la tabla periódica.

Solución

a) Br_2 puede oxidar (eliminar electrones de) los aniones de los halógenos que se encuentran abajo de él en la tabla periódica. Entonces oxida al I^-:

$$2\,I^-(ac) + Br_2(ac) \longrightarrow I_2(s) + 2\,Br^-(ac)$$

b) Cl^- es el anión de un halógeno que se encuentra arriba del yodo en la tabla periódica. Así, I_2 no puede oxidar a Cl^-; no hay reacción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación química balanceada para la reacción entre $Br^-(ac)$ y $Cl_2(ac)$.

Respuesta: $2\,Br^-(ac) + Cl_2(ac) \longrightarrow Br_2(ac) + 2\,Cl^-(ac)$

Observe en la tabla 22.2 que el potencial de reducción estándar de F_2 es excepcionalmente alto. El flúor gaseoso oxida con facilidad al agua:

$$F_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HF(ac) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \qquad E^\circ = 1.80\text{ V} \qquad [22.18]$$

El flúor no se puede preparar por oxidación electrolítica de disoluciones acuosas de sales de fluoruro, debido a que el agua misma se oxida con más facilidad que el F^-. (Sección 20.9) En la práctica, el elemento se forma por la oxidación electrolítica de una disolución de KF en HF anhidro.

El cloro se produce principalmente por la electrólisis de cloruro de sodio fundido o acuoso. Tanto el bromo como el yodo se obtienen comercialmente de las salmueras que contienen iones halogenuros; la reacción empleada es la oxidación con Cl_2.

Usos de los halógenos

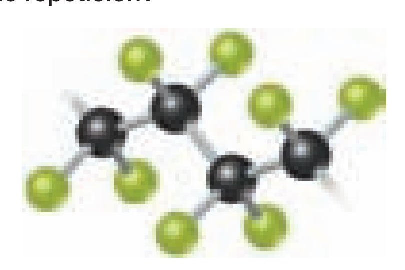
El flúor se utiliza para preparar fluorocarbonos, compuestos muy estables que contienen carbono y flúor empleados como refrigerantes, lubricantes y plásticos. El teflón® (▶ **FIGURA 22.9**) es un fluorocarbono polimérico notable por su elevada estabilidad térmica y su falta de reactividad química.

El cloro es, por mucho, el halógeno con más importancia comercial. En Estados Unidos se producen cada año cerca de 1×10^{10} kg (10 millones de toneladas) de Cl_2. Además, la producción anual de cloruro de hidrógeno es de aproximadamente 4.0×10^9 kg (4.4 millones de toneladas). Cerca de la mitad de este cloro al final se destina a la producción de compuestos orgánicos, como el cloruro de vinilo (C_2H_3Cl), utilizado para fabricar plásticos de cloruro de polivinilo (PVC). (Sección 12.8) Gran parte del resto se utiliza como agente blanqueador en las industrias papelera y textil. Cuando el Cl_2 se disuelve en una base diluida fría, se convierte en Cl^- e hipoclorito, ClO^-.

$$Cl_2(ac) + 2\,OH^-(ac) \rightleftharpoons Cl^-(ac) + ClO^-(ac) + H_2O(l) \qquad [22.19]$$

IMAGINE

En este polímero, ¿cuál es la unidad de repetición?



▲ **FIGURA 22.9 Estructura del teflón®, un polímero de fluorocarbono.**



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es el estado de oxidación del Cl en cada especie Cl de la ecuación 22.19?

El hipoclorito de sodio (NaClO) es el ingrediente activo de muchos blanqueadores líquidos. El cloro también se utiliza en el tratamiento de agua para oxidar y, por consiguiente, destruir las bacterias. (Sección 18.4)

Un uso común del yodo es como KI en la sal de mesa. La sal yodatada aporta la pequeña cantidad de yodo necesaria en nuestra dieta; es esencial para la formación de tiroxina, una hormona secretada por la glándula tiroides. La falta de yodo en la dieta da como resultado un crecimiento de la glándula tiroides, una condición conocida como *bocio*.

Los halogenuros de hidrógeno

Todos los halógenos forman moléculas diatómicas estables con el hidrógeno. Las disoluciones acuosas de HCl, HBr y HI son ácidos fuertes. Los halogenuros de hidrógeno se pueden formar por la reacción directa de los elementos. Sin embargo, la forma más importante para prepararlos es mediante la reacción de una sal del halogenuro con un ácido fuerte no volátil, como en la reacción:

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(l) \xrightarrow{\Delta} 2\,HF(g) + CaSO_4(s) \qquad [22.20]$$

HBr y HI no se pueden preparar en esta forma; sin embargo, H_2SO_4 oxida a Br^- y a I^- (▼ **FIGURA 22.10**). Esta diferencia en reactividad refleja la mayor facilidad de oxidación de Br^- e I^- con respecto a F^- y Cl^-. Estas oxidaciones indeseables se evitan utilizando un ácido no volátil, como H_3PO_4, que es un agente oxidante más débil que H_2SO_4.

EJERCICIO RESUELTO 22.5 **Escritura de una ecuación química balanceada**

Escriba una ecuación balanceada para la formación de bromuro de hidrógeno gaseoso a partir de la reacción de bromuro de sodio sólido con ácido fosfórico.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide escribir una ecuación balanceada para la reacción entre NaBr y H_3PO_4 para formar HBr y otro producto.

Estrategia Como en la ecuación 22.20, se lleva a cabo una reacción de metátesis. (Sección 4.2) Suponga que solo uno de los H en H_3PO_4 reacciona. (El número real depende de las condiciones de la reacción). Entonces $H_2PO_4^-$ y Na^+ formarán NaH_2PO_4 como producto.

Solución La ecuación balanceada es

$$NaBr(s) + H_3PO_4(l) \longrightarrow NaH_2PO_4(s) + HBr(g)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

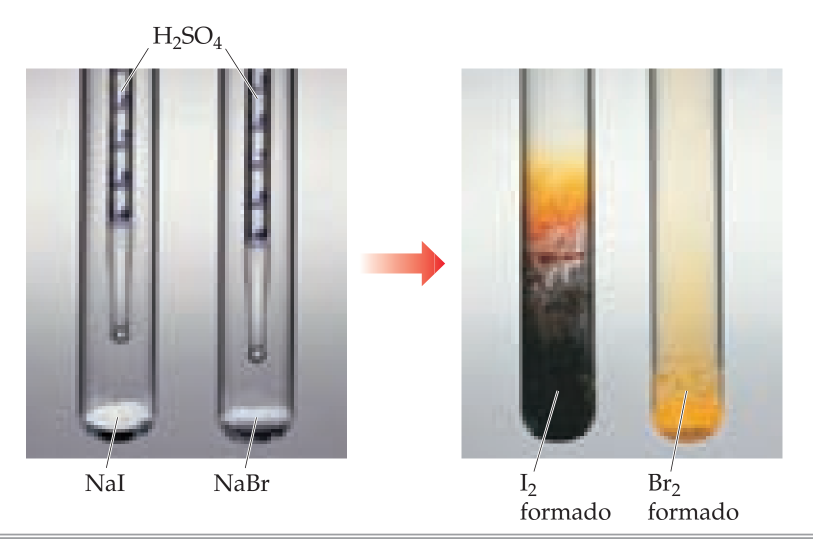
Escriba la ecuación balanceada para la preparación de HI a partir de NaI y H_3PO_4.

Respuesta: $NaI(s) + H_3PO_4(l) \longrightarrow NaH_2PO_4(s) + HI(g)$



IMAGINE

¿Son estas reacciones ácido-base o reacciones de oxidación-reducción?



▶ **FIGURA 22.10 Reacción de H_2SO_4 con NaI y NaBr.**

TABLA 22.3 • Oxiácidos estables de los halógenos

Estado de oxidación del halógeno	Fórmula del ácido Cl	Br	I	Nombre del ácido
+1	HClO	HBrO	HIO	Ácido *hipo*hal*oso*
+3	$HClO_2$	—	—	Ácido hal*oso*
+5	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3	Ácido hál*ico*
+7	$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4	Ácido *per*hál*ico*

Cuando los halogenuros de hidrógeno se disuelven en agua, forman disoluciones de ácidos halohídricos. Estas disoluciones presentan las propiedades características de los ácidos, como reacciones con metales activos para producir hidrógeno gaseoso. (Sección 4.4) El ácido fluorhídrico también reacciona fácilmente con **sílice** (SiO_2) y con silicatos para formar ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6):

$$SiO_2(s) + 6\,HF(ac) \longrightarrow H_2SiF_6(ac) + 2\,H_2O(l) \qquad [22.21]$$

Compuestos interhalógenos

Debido a que los halógenos existen como moléculas diatómicas, hay moléculas diatómicas de dos halógenos distintos. Estos compuestos son los ejemplos más sencillos de **interhalógenos**, compuestos como el ClF e IF_5, formados entre dos elementos halógenos.

Con una excepción, los compuestos interhalógenos superiores tienen un átomo central de Cl, Br o I rodeado por 3, 5 o 7 átomos de flúor. El gran tamaño del átomo de yodo permite la formación de IF_3, IF_5 e IF_7, donde el estado de oxidación de I es +3, +5 y +7, respectivamente. En el caso de los átomos de bromo y cloro, que son más pequeños, solo se forman compuestos con 3 o 5 átomos de flúor. Los únicos compuestos interhalógenos superiores que no tienen átomos externos de F son ICl_3 e ICl_5; el gran tamaño del átomo de I puede dar cabida a 5 átomos de Cl, mientras que el Br no es lo suficientemente grande para permitir siquiera que se forme $BrCl_3$. Todos los compuestos interhalógenos son poderosos agentes oxidantes.

Oxiácidos y oxianiones

La ▲ **TABLA 22.3** resume las fórmulas de los oxiácidos formados con halógenos que se conocen y la forma de nombrarlos.* (Sección 2.8) Las intensidades de acidez de los oxiácidos aumentan cuando se incrementa el estado de oxidación del átomo del halógeno central. (Sección 16.10) Todos los oxiácidos son agentes oxidantes fuertes. Los oxianiones, los cuales se forman al eliminar H^+ de los oxiácidos, por lo general son más estables que los oxiácidos. Las sales de hipoclorito se utilizan como blanqueadores y desinfectantes, debido a las capacidades de oxidación poderosas del ion ClO^-. El hipoclorito de sodio se emplea como agente blanqueador. Asimismo, las sales clorato son muy reactivas. Por ejemplo, el clorato de potasio se utiliza para fabricar cerillos y fuegos artificiales.

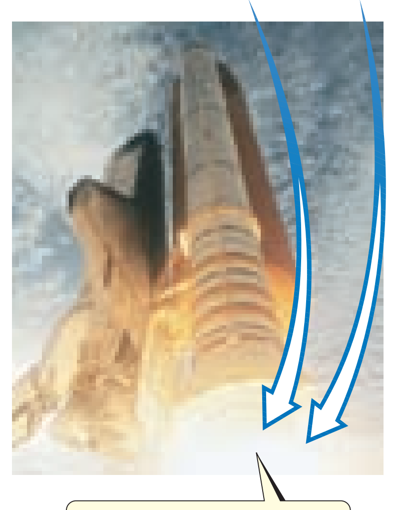

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál esperaría que fuera el agente oxidante más fuerte, $NaBrO_3$ o $NaClO_3$?

El ácido perclórico y sus sales son los más estables de los oxiácidos y oxianiones. Las disoluciones diluidas de ácido perclórico son muy seguras, y muchas sales de perclorato son estables, excepto cuando se calientan con materiales orgánicos. Cuando los percloratos se calientan, pueden volverse oxidantes vigorosos e incluso violentos. Por lo tanto, debe tenerse mucha precaución cuando se manejen estas sustancias, y es crucial evitar el contacto entre los percloratos y los materiales que se oxidan con facilidad. El uso de perclorato de amonio (NH_4ClO_4) como oxidante en los cohetes impulsores del transbordador espacial demuestra el poder oxidante de los percloratos. El propelente sólido contiene una mezcla de NH_4ClO_4 y aluminio en polvo, el agente reductor. Cada lanzamiento del transbordador requiere aproximadamente 6×10^5 kg (600 toneladas) de NH_4ClO_4 (▶ **FIGURA 22.11**).

*El flúor forma un oxiácido, HOF. Debido a que la electronegatividad del flúor es mayor que la del oxígeno, en este compuesto se debe considerar que el flúor se encuentra en un estado de oxidación de −1 y que el oxígeno está en un estado de oxidación 0.

$$10\,Al(s) + 6\,NH_4ClO_4(s) \longrightarrow 4\,Al_2O_3(s) + 2\,AlCl_3(s) + 12\,H_2O(g) + 3\,N_2(g)$$



▲ **FIGURA 22.11 Lanzamiento del transbordador espacial *Columbia* desde el Centro Espacial Kennedy.**

LA QUÍMICA Y LA VIDA

¿CUÁNTO PERCLORATO ES DEMASIADO?

Desde la década de 1950, tanto la NASA como el Pentágono han utilizado perclorato de amonio, NH_4ClO_4, como combustible de cohetes. El resultado es que en muchas regiones de Estados Unidos se han encontrado trazas del ion perclorato en el agua subterránea, con niveles que van de 4 a 100 ppb. (Recuerde que 1 ppb es una parte por cada 1000 millones; de manera que, en este caso, 1 billón = 1×10^9).

El perclorato es conocido por suprimir los niveles hormonales de la tiroides en los seres humanos. Sin embargo, existe controversia sobre si las cantidades encontradas en el agua potable son lo suficientemente elevadas para ocasionar problemas de salud. La Agencia de Protección al Ambiente establece que no es probable que una dosis de 0.007 mg por kg de peso corporal al día ocasione efectos adversos para la salud en los seres humanos. Para una persona de 70 kg (154 lb) que bebe 2 L de agua al día, las cantidades de concentración son de 25 ppb. California ha propuesto establecer un estándar de 6 ppb.

Eliminar el ion perclorato de los suministros de agua no es un proceso fácil. Aunque el perclorato es un agente oxidante, el ion ClO_4^- es muy estable en disolución acuosa. Una vía prometedora es emplear la reducción biológica mediante microorganismos. Mientras las investigaciones continúan con la finalidad de reducir los niveles de perclorato del agua potable, las agencias del gobierno federal de Estados Unidos siguen analizando cuál es el límite superior seguro.

EJERCICIO RELACIONADO: 22.93

22.5 OXÍGENO

A mediados del siglo XVII, los científicos reconocieron que el aire contenía un componente asociado con la combustión y la respiración. Sin embargo, dicho componente no se aisló sino hasta 1774, cuando el científico inglés Joseph Priestley descubrió el oxígeno. Posteriormente, Lavoisier ideó el nombre de *oxígeno* para designar a este elemento; el término significa “formador de ácidos”. Existe un debate histórico sobre quién descubrió “realmente” el oxígeno, y el debate es el tema de una obra escrita por los químicos Carl Djerassi y Roald Hoffmann (◀ **FIGURA 22.12**).



▲ **FIGURA 22.12** ***Oxígeno* es el nombre de una obra escrita por los químicos Carl Djerassi (Universidad de Stanford) y Roald Hoffmann (Universidad de Cornell).** Su temática es la controversia sobre quién descubrió el oxígeno.

El oxígeno se encuentra en combinación con otros elementos en una gran variedad de compuestos; el agua (H_2O), el sílice (SiO_2), la alúmina (Al_2O_3) y los óxidos de hierro (Fe_2O_3, Fe_3O_4) son ejemplos muy conocidos. De hecho, el oxígeno es el elemento más abundante en masa, tanto en la corteza terrestre como en el cuerpo humano. (Sección 1.2) Es el agente oxidante para el metabolismo de nuestros alimentos y es crucial para la vida humana.

Propiedades del oxígeno

El oxígeno tiene dos alótropos, O_2 y O_3. Cuando se habla de oxígeno molecular, o simplemente de oxígeno, en general se entiende que se refiere al *dioxígeno* (O_2), la forma normal del elemento; O_3 es el *ozono*.

A temperatura ambiente, el dioxígeno es un gas incoloro e inodoro. Se condensa para formar líquido a −183 °C y se congela a −218 °C. Solo es ligeramente soluble en agua (0.04 g/L o 0.001 *M* a 25 °C), pero su presencia en el agua es esencial para la vida marina.

La configuración electrónica del átomo de oxígeno es $[He]2s^22p^4$. Así, el oxígeno puede completar su octeto de electrones de valencia aceptando dos electrones para formar el ion óxido (O^{2-}) o compartiendo dos electrones. En sus compuestos covalentes tiende a formar dos enlaces sencillos, como en el H_2O, o un enlace doble, como en el formaldehído ($H_2C{=}O$). La molécula misma de O_2 contiene un enlace doble. El enlace de O_2 es muy fuerte (la entalpía de enlace es 495 kJ/mol). El oxígeno también forma enlaces fuertes con muchos otros elementos. Como consecuencia, muchos compuestos que contienen oxígeno son termodinámicamente más estables que el O_2. Sin embargo, en ausencia de un catalizador, la mayoría de las reacciones del O_2 tienen energías de activación altas y, por lo tanto, necesitan temperaturas elevadas para avanzar a una rapidez adecuada. No obstante, una vez que comienza una reacción lo suficientemente exotérmica, puede acelerar con rapidez y producir una reacción con violencia explosiva.

Preparación del oxígeno

Casi todo el oxígeno comercial se obtiene del aire. El punto de ebullición normal del O_2 es −183 °C, mientras que el del N_2, el otro componente principal del aire, es −196 °C. Entonces, cuando el aire se licua y después se calienta, el N_2 hierve y deja O_2 líquido contaminado, principalmente, por pequeñas cantidades de N_2 y Ar.

En el laboratorio se puede obtener O_2 calentando peróxido de hidrógeno acuoso o clorato de potasio sólido ($KClO_3$):

$$2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g) \qquad [22.22]$$

El dióxido de manganeso (MnO_2) cataliza ambas reacciones.

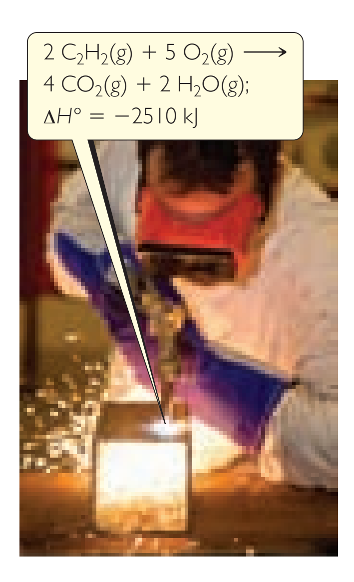
Gran parte del O_2 de la atmósfera se repone mediante el proceso de fotosíntesis, en el que las plantas verdes utilizan la energía solar para generar O_2 (junto con glucosa, $C_6H_{12}O_6$) a partir del CO_2 atmosférico:

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(ac) + 6\ O_2(g)$$

Usos del oxígeno

El oxígeno es una de las sustancias químicas industriales más utilizadas, clasificado solo después del ácido sulfúrico (H_2SO_4) y del nitrógeno (N_2). En Estados Unidos se utilizan aproximadamente 3×10^{10} kg (30 millones de toneladas) de O_2 por año. El oxígeno se puede transportar y almacenar como líquido o en recipientes de acero como gas comprimido. Sin embargo, alrededor de 70% del O_2 producido se genera donde se necesita.

El oxígeno es, por mucho, el agente oxidante más utilizado en la industria. Más de la mitad del O_2 producido se emplea en la industria del acero, principalmente para eliminar las impurezas del material. También se utiliza para blanquear pulpa y papel. (La oxidación de compuestos coloridos con frecuencia genera productos incoloros). También se utiliza junto con el acetileno (C_2H_2) en soldadura de oxiacetileno (▶ **FIGURA 22.13**). La reacción entre C_2H_2 y O_2 es altamente exotérmica, produciendo temperaturas superiores a los 3000 °C:



▲ **FIGURA 22.13 Soldadura con un soplete de oxiacetileno.**

Ozono

El ozono es un gas tóxico de color azul pálido con un marcado olor irritante. La mayoría de las personas son capaces de detectar alrededor de 0.01 ppm en el aire. La exposición a concentraciones de 0.1 a 1 ppm produce dolor de cabeza, ardor en los ojos e irritación de las vías respiratorias.

La molécula tiene un enlace π deslocalizado sobre los tres átomos de oxígeno.  (Sección 8.6) La molécula se disocia con facilidad, formando átomos de oxígeno reactivos:

$$O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g) \qquad \Delta H° = 105\ \text{kJ} \qquad [22.23]$$

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué longitud de onda de luz se necesita para romper el enlace O—O en el ozono?

El ozono es un agente oxidante más fuerte que el dioxígeno. El ozono forma óxidos con muchos elementos en condiciones donde el O_2 no reaccionaría; de hecho, oxida todos los metales comunes, excepto el oro y el platino.

El ozono se prepara haciendo pasar electricidad a través de O_2 seco en un aparato de paso de flujo. La descarga eléctrica ocasiona la ruptura del enlace de O_2, lo que da como resultado reacciones como las descritas en la sección 18.1. Durante las tormentas se genera ozono (y puede olerse si se está cerca) gracias a los relámpagos:

$$3\ O_2(g) \xrightarrow{\text{electricidad}} 2\ O_3(g) \qquad \Delta H° = 285\ \text{kJ} \qquad [22.24]$$

El ozono no puede almacenarse durante mucho tiempo, excepto a temperatura baja, ya que se descompone rápidamente en O_2. La descomposición es catalizada por Ag, Pt y Pd, así como por muchos óxidos de metales de transición.

EJERCICIO RESUELTO 22.6 Cálculo de una constante de equilibrio

A partir del $\Delta G_f°$ para el ozono, apéndice C, calcule la constante de equilibrio para la ecuación 22.24 a 298.0 K, suponiendo que no hay entrada eléctrica.

SOLUCIÓN

Análisis Debemos calcular la constante de equilibrio para la formación de O_3 a partir de O_2; se conoce la temperatura y el $\Delta G_f°$.

Estrategia La relación entre el cambio de energía libre estándar, $\Delta G_f°$, para una reacción y la constante de equilibrio de la reacción está dada en la ecuación 19.20.

Solución Del apéndice C resulta $\Delta G_f°(O_3) = 163.4\ \text{kJ/mol}$

Así, para la ecuación 22.24, $\Delta G° = (2\ \text{mol}\ O_3)(163.4\ \text{kJ/mol}\ O_3) = 326.8\ \text{kJ}$

De la ecuación 19.20 se tiene $\Delta G° = -RT \ln K$

Por lo tanto

$$\ln K = \frac{-\Delta G°}{RT} = \frac{-326.8 \times 10^3\ \text{J}}{(8.314\ \text{J/K-mol})(298.0\ \text{K})} = -131.9$$

$$K = e^{-131.9} = 5.207 \times 10^{-58}$$

Comentario A pesar de la constante de equilibrio desfavorable, el ozono se puede obtener a partir de O_2, como ya se explicó. La energía de la descarga eléctrica supera a la energía libre de formación desfavorable, y el O_3 se elimina antes de que ocurra la reacción inversa, lo que impide que la mezcla llegue al equilibrio.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando los datos del apéndice C, calcule el $\Delta G°$ y K para la ecuación 22.23 a 298.0 K.

Respuesta: $\Delta G° = 66.7$ kJ, $K = 2.03 \times 10^{-12}$

En ocasiones el ozono se utiliza para tratar el agua de uso doméstico en lugar de cloro. Al igual que el Cl_2, el ozono extermina a las bacterias y oxida los compuestos orgánicos. Sin embargo, el uso más importante del ozono está en la preparación de medicamentos, lubricantes sintéticos y otros compuestos orgánicos comercialmente útiles, donde el O_3 se utiliza para romper enlaces dobles carbono-carbono.

El ozono es un componente importante de la atmósfera superior, donde filtra la radiación ultravioleta y protege de los efectos de estos rayos de alta energía. Por esta razón, el adelgazamiento de la capa estratosférica de ozono es una preocupación científica importante. (Sección 18.2) En la atmósfera inferior, el ozono es un contaminante del aire y es el principal componente del esmog. (Sección 18.2) Debido a su poder oxidante, el ozono daña a los sistemas vivos y materiales estructurales, especialmente al caucho.

Óxidos

La electronegatividad del oxígeno solo es menor que la del flúor. Como resultado, el oxígeno presenta estados de oxidación negativos en todos los compuestos, excepto en OF_2 y O_2F_2. El estado de oxidación -2 es, por mucho, el más común. Los compuestos en este estado de oxidación se conocen como *óxidos*.

Los no metales forman óxidos covalentes, la mayoría de los cuales son moléculas simples con puntos de fusión y ebullición bajos. Sin embargo, SiO_2 y B_2O_3 tienen estructuras extendidas. La mayoría de los óxidos no metálicos se combinan con agua para producir oxiácidos. Por ejemplo, el dióxido de azufre (SO_2) se disuelve en agua para formar ácido sulfuroso (H_2SO_3):

$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(ac) \quad [22.25]$$

Esta reacción y la del SO_3 con H_2O para formar H_2SO_4 son las principales responsables de la lluvia ácida. (Sección 18.2) La reacción análoga de CO_2 con H_2O para formar ácido carbónico (H_2CO_3) ocasiona la acidez del agua carbonatada.

Los óxidos que reaccionan con agua para formar ácidos se conocen como **anhídridos ácidos** (anhídrido significa "sin agua") u **óxidos ácidos**. Algunos óxidos no metálicos, en especial aquellos con el no metal en un estado de oxidación bajo, como N_2O, NO y CO, no reaccionan con agua y no son anhídridos ácidos.


PIÉNSELO UN POCO

¿Qué ácido se produce por la reacción de I_2O_5 con agua?

La mayoría de los óxidos metálicos son compuestos iónicos. Los óxidos iónicos que se disuelven en agua forman hidróxidos y, por lo tanto, se conocen como **anhídridos básicos** u **óxidos básicos**. Por ejemplo, el óxido de bario reacciona con agua para formar hidróxido de bario (▶ **FIGURA 22.14**). Este tipo de reacciones se debe a la basicidad alta del ion O^{2-} y a su hidrólisis casi completa en agua:

$$O^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(ac) \quad [22.26]$$

Incluso aquellos óxidos iónicos que son insolubles en agua tienden a disolverse en ácidos fuertes. Por ejemplo, el óxido de hierro(III) se disuelve en ácidos:

$$Fe_2O_3(s) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(ac) + 3\,H_2O(l) \quad [22.27]$$

Esta reacción se utiliza para eliminar herrumbre ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) del hierro o acero antes de aplicar un recubrimiento protector de zinc o estaño.

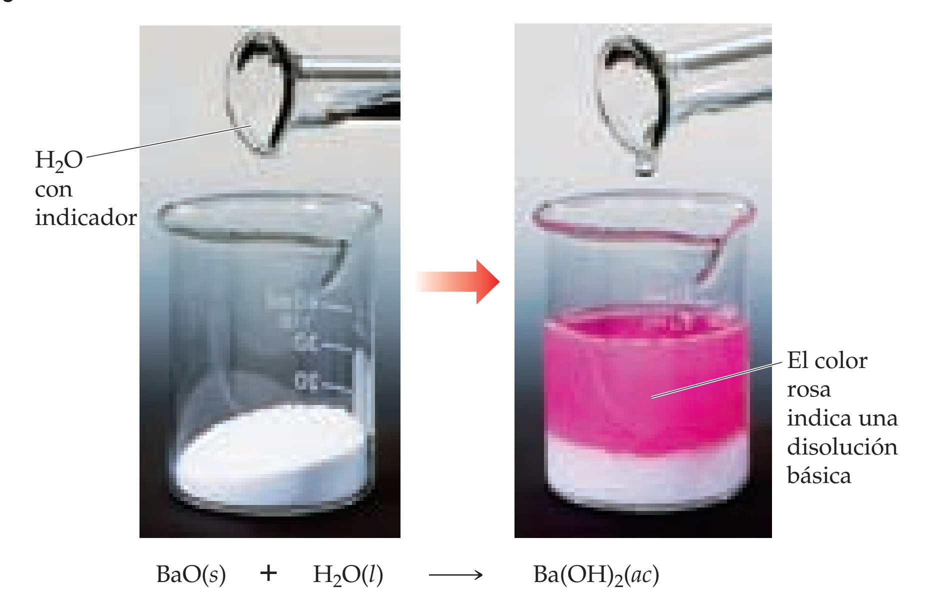
Se dice que los óxidos que presentan caracteres tanto ácido como básico son *anfóteros*. (Sección 17.5) Si un metal forma más de un óxido, el carácter básico del óxido disminuye conforme aumenta el estado de oxidación del metal (◀ **TABLA 22.4**).

TABLA 22.4 • Carácter ácido-básico de los óxidos de cromo

Óxido	Estado de oxidación del Cr	Naturaleza del óxido
CrO	+2	Básico
Cr_2O_3	+3	Anfótero
CrO_3	+6	Ácido

IMAGINE

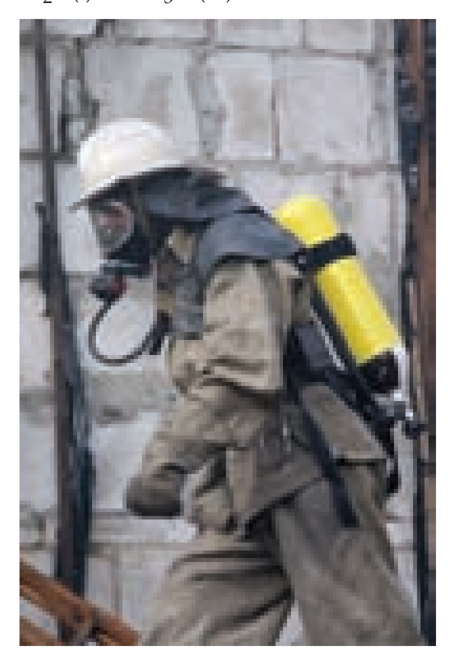
¿Esta reacción es una reacción rédox?



▲ **FIGURA 22.14** **Reacción de un óxido básico con agua.**

$4\,KO_2(s) + 2\,H_2O(l, \text{del aliento}) \longrightarrow 4\,K^+(ac) + 4\,OH^-(ac) + 3\,O_2(g)$

$2\,OH^-(ac) + CO_2(g, \text{del aliento}) \longrightarrow H_2O(l) + CO_3^{2-}(ac)$



▲ **FIGURA 22.15** **Aparato de respiración autosuficiente.**

Peróxidos y superóxidos

Los compuestos que contienen enlaces O—O y oxígeno en un estado de oxidación −1 se conocen como *peróxidos*. El oxígeno tiene un estado de oxidación de $-\frac{1}{2}$ en O_2^-, que se conoce como ion *superóxido*. Los metales más activos (fáciles de oxidar) (K, Rb y Cs) reaccionan con O_2 para dar superóxidos (KO_2, RbO_2 y CsO_2). Sus vecinos activos en la tabla periódica (Na, Ca, Sr y Ba) reaccionan con O_2, produciendo peróxidos (Na_2O, CaO_2, SrO_2 y BaO_2). Los metales menos activos y los no metales producen óxidos normales. (Sección 7.6)

Cuando los superóxidos se disuelven en agua, se produce O_2:

$$4\,KO_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,K^+(ac) + 4\,OH^-(ac) + 3\,O_2(g) \qquad [22.28]$$

Debido a esta reacción, el superóxido de potasio se utiliza como una fuente de oxígeno en las máscaras que usan los rescatistas (▶ **FIGURA 22.15**). Para respirar apropiadamente en ambientes tóxicos, se debe generar oxígeno en la máscara, mientras que el dióxido de carbono exhalado en la máscara debe eliminarse. La humedad del aliento ocasiona que el KO_2 se descomponga para formar O_2 y KOH, y el KOH formado elimina el CO_2 del aliento exhalado:

$$2\,OH^-(ac) + CO_2(g) \longrightarrow H_2O(l) + CO_3^{2-}(ac) \qquad [22.29]$$

El peróxido de hidrógeno (▶ **FIGURA 22.16**) es el peróxido más común y más importante a nivel comercial. El peróxido de hidrógeno puro es un líquido pegajoso, transparente y tiene un punto de fusión de −0.4 °C. El peróxido de hidrógeno concentrado es una sustancia peligrosamente reactiva porque la descomposición para formar agua y oxígeno es muy exotérmica:

$$2\,H_2O_2(l) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -196.1\text{ kJ} \qquad [22.30]$$

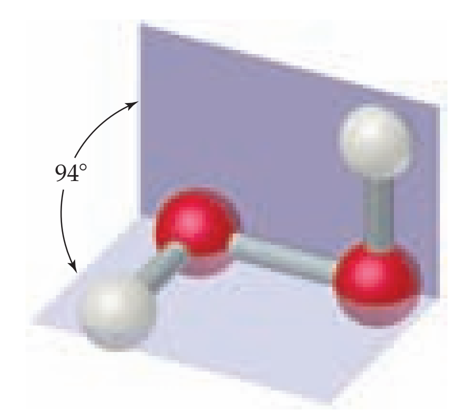
Este es otro ejemplo de una reacción de **desproporción,** en la cual un elemento se oxida y se reduce simultáneamente. El número de oxidación del oxígeno cambia de −1 a −2 y 0.

El peróxido de hidrógeno se comercializa como un reactivo químico en disoluciones acuosas de hasta 30% en masa. Una disolución que contiene aproximadamente 3% de H_2O_2 en masa se vende en farmacias y se utiliza como antiséptico suave. Las disoluciones un poco más concentradas se emplean para blanquear telas.

El ion peróxido es un producto secundario del metabolismo que resulta de la reducción del O_2. El cuerpo elimina esta especie reactiva con enzimas como la peroxidasa y la catalasa.

IMAGINE

¿El H_2O_2 tiene un momento dipolar?



▲ **FIGURA 22.16** **Estructura molecular del peróxido de hidrógeno.**

6A
8 O
16 S
34 Se
52 Te
84 Po

22.6 LOS DEMÁS ELEMENTOS DEL GRUPO 6A: S, Se, Te Y Po

Los demás elementos del grupo 6A son azufre, selenio, telurio y polonio. En esta sección se estudiarán las propiedades del grupo en conjunto y luego se examinará la química del azufre, el selenio y el telurio. No se dirá mucho sobre el polonio, que no tiene isótopos estables y se encuentra solo en cantidades minúsculas en minerales que contienen radio.

Características generales de los elementos del grupo 6A

Los elementos del grupo 6A poseen la configuración electrónica externa general ns^2np^4 con n entre 2 a 6. Así, estos elementos pueden alcanzar la configuración electrónica de un gas noble mediante la adición de dos electrones, lo cual da como resultado un estado de oxidación de −2. Sin embargo, con excepción del oxígeno, los elementos del grupo 6A también se encuentran comúnmente en estados de oxidación positivos de hasta +6, y pueden tener capas de valencia expandidas. Entonces, existen compuestos como SF_6, SeF_6 y TeF_6 con el átomo central en el estado de oxidación +6.

La ▼ **TABLA 22.5** resume algunas propiedades de los elementos del grupo 6A.

Presencia y preparación de S, Se y Te



▲ **FIGURA 22.17** **Cada año se extraen cantidades masivas de azufre de la Tierra.**

Existen minas de azufre, selenio y telurio. Los grandes depósitos subterráneos son las fuentes principales de azufre elemental (◀ **FIGURA 22.17**). El azufre también está muy presente en forma de sulfuros (S^{2-}) y sulfatos (S_4^{2-}) minerales. Su presencia como componente menor del carbón y del petróleo representa un problema importante. La combustión de estos combustibles "sucios" genera gran contaminación por óxidos de azufre. (Sección 18.2) Se han hecho muchos esfuerzos para eliminar este azufre, lo cual ha aumentado la disponibilidad del elemento. La venta de azufre ayuda a compensar parcialmente los costos de los procesos y el equipo para la desulfuración.

El selenio y el telurio están presentes en minerales raros como Cu_2Se, PbSe, Cu_2Te y PbTe, y como constituyentes menores en menas de sulfuros de cobre, hierro, níquel y plomo.

Propiedades y usos del azufre, selenio y telurio

El azufre elemental es amarillo, insípido y casi inodoro. Es insoluble en agua y existe en diversas formas alotrópicas. La forma termodinámicamente estable a temperatura ambiente es el azufre rómbico, que consiste en anillos plegados de S_8. (Figura 7.26) Cuando se calienta por arriba de su punto de fusión (113 °C), el azufre fundido contiene moléculas S_8 y es un fluido porque los anillos se deslizan unos sobre otros. Al calentar más se rompen los anillos; los fragmentos después se unen para formar moléculas muy largas que pueden llegar a enredarse. En esta forma polimérica, el azufre se vuelve muy viscoso. Si se sigue calentando, las cadenas se rompen y la viscosidad disminuye de nuevo.

En Estados Unidos se producen 1×10^{10} kg (10 millones de toneladas) de azufre al año y casi todo se utiliza para elaborar ácido sulfúrico. El azufre también se usa para vulcanizar el caucho, un proceso que lo hace más resistente al introducir enlaces cruzados entre las cadenas de polímeros. (Sección 12.8)

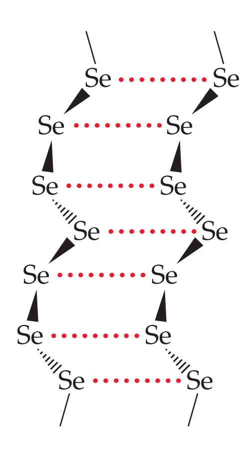
TABLA 22.5 • Algunas propiedades de los elementos del grupo 6A

Propiedad	O	S	Se	Te
Radio atómico (Å)	0.73	1.04	1.17	1.43
Radio iónico, X^{2-} (Å)	1.40	1.84	1.98	2.21
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1314	1000	941	869
Afinidad electrónica (kJ/mol)	−141	−200	−195	−190
Electronegatividad	3.5	2.5	2.4	2.1
Entalpía de enlace sencillo, X—X (kJ/mol)	146*	266	172	126
Potencial de reducción a H_2X en disolución ácida (V)	1.23	0.14	−0.40	−0.72

*Con base en la energía de enlace O—O del H_2O_2.

El selenio y el telurio no forman anillos de ocho miembros en sus representaciones elementales. (Sección 7.8) Los alótropos más estables de estos elementos son sustancias cristalinas que contienen cadenas helicoidales de átomos (▶ **FIGURA 22.18**). Cada átomo se encuentra cerca de los átomos de cadenas adyacentes y parece como si compartieran pares de electrones entre ellos.

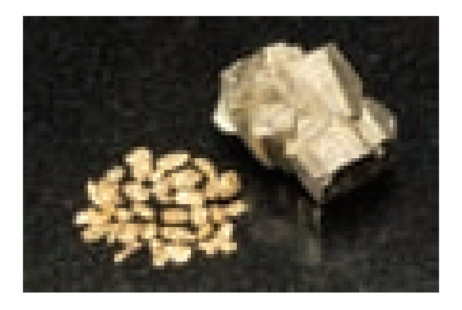
La conductividad eléctrica del selenio elemental es baja en la oscuridad, pero aumenta en gran medida cuando se expone a la luz. Esta propiedad se utiliza en celdas fotoeléctricas y fotómetros. Las fotocopiadoras también dependen de la fotoconductividad del selenio. Una máquina fotocopiadora contiene una banda o un tambor recubiertos con una película de selenio. Este tambor se carga electrostáticamente y después se expone a la luz que refleja la imagen que se fotocopia. La carga eléctrica se extrae del selenio en las partes que se han vuelto conductoras por la exposición a la luz. Un polvo negro (el tóner) se adhiere solo a las áreas que permanecen con carga. La fotocopia queda lista cuando el tóner se transfiere a una hoja de papel común.



▲ **FIGURA 22.18 Parte de las cadenas helicoidales que forman la estructura del selenio cristalino.**

Sulfuros

Cuando un elemento es menos electronegativo que el azufre y reacciona con este, se forman *sulfuros*, los cuales contienen la forma S^{2-}. Muchos elementos metálicos se encuentran como menas de sulfuros, tal es el caso de PbS (galena) y HgS (cinabrio). Una serie de menas relacionadas que contienen el ion disulfuro, S_2^{2-} (análogo al ion peróxido), se conocen como *piritas*. La pirita de hierro, FeS_2, se presenta en forma de cristales cúbicos de color amarillo dorado (▶ **FIGURA 22.19**). Debido a que en ocasiones los mineros lo confunden con oro, a la pirita de hierro con frecuencia se le llama el "oro de los tontos".



▲ **FIGURA 22.19 Pirita de hierro (FeS_2, a la derecha) al lado de oro, establecer una comparación.**

Uno de los sulfuros más importantes es el sulfuro de hidrógeno (H_2S). Esta sustancia no se produce normalmente por la unión directa de los elementos porque se descompone a temperaturas elevadas. Por lo general, se prepara mediante la acción de un ácido diluido sobre sulfuro de hierro(II):

$$FeS(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow H_2S(ac) + Fe^{2+}(ac) \qquad [22.31]$$

Una de las propiedades del sulfuro de hidrógeno, que se reconoce con más facilidad, es su olor, el cual es en gran medida el responsable de la fetidez de los huevos podridos. El sulfuro de hidrógeno es muy tóxico, pero nuestra nariz es capaz de detectarlo en concentraciones extremadamente bajas que no son tóxicas. Una molécula orgánica que contiene azufre, como la del sulfuro de dimetilo, $(CH_3)_2S$, la cual tiene un olor similar y puede detectarse mediante el olfato en un nivel de una parte por trillón, se añade al gas natural como una medida de seguridad para darle un olor perceptible. (Recuerde que una ppt es una parte en un millón de millones).

Óxidos, oxiácidos y oxianiones de azufre

El dióxido de azufre, formado cuando el azufre se quema en aire, tiene un olor asfixiante y es tóxico. El gas es particularmente tóxico para organismos inferiores, como los hongos, por lo que se utiliza para esterilizar frutas secas y vino. A 1 atm de presión y temperatura ambiente, el SO_2 se disuelve en agua para producir una disolución de 1.6 *M*. La disolución de SO_2 es ácida y se describe como ácido sulfuroso (H_2SO_3).

Las sales de SO_3^{2-} (sulfitos) y HSO_3^- (sulfitos de hidrógeno o bisulfitos) son muy conocidas. Pequeñas cantidades de Na_2SO_3 o $NaHSO_3$ se emplean como aditivos de alimentos para prevenir su descomposición por la acción de las bacterias. Debido a que algunas personas son muy alérgicas a los sulfitos, todos los productos alimenticios que los contienen deben llevar una etiqueta de advertencia que advierta sobre su presencia.

Aunque la combustión del azufre en aire produce principalmente SO_2, también se forman pequeñas cantidades de SO_3. La reacción produce sobre todo SO_2 debido a que la barrera de la energía de activación para una oxidación mayor a SO_3 es demasiado elevada, a menos que la reacción se catalice. Es interesante que el SO_3 se utilice industrialmente para elaborar H_2SO_4, que es el producto final de la reacción entre SO_3 y agua. Durante la producción de ácido sulfúrico, primero se obtiene SO_2 al quemar azufre y después se oxida a SO_3 mediante un catalizador como V_2O_5 o platino. El SO_3 se disuelve en H_2SO_4 debido a que no se disuelve con rapidez en agua, y entonces el $H_2S_2O_7$ que se forma en esta reacción, llamado ácido pirosulfúrico, se agrega al agua para formar H_2SO_4:

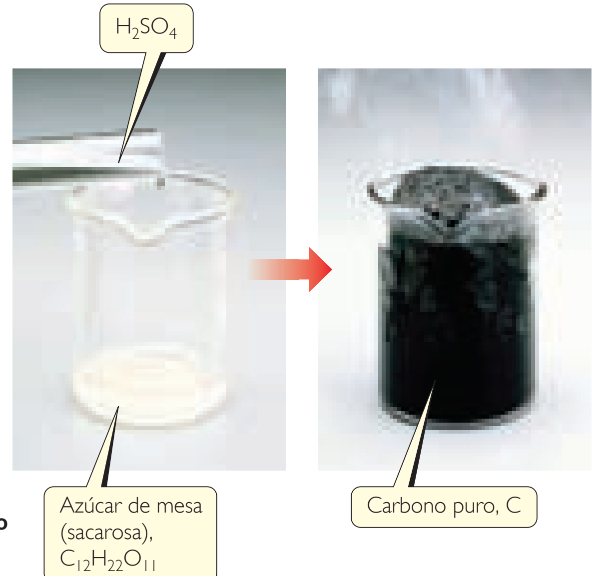
$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l) \qquad [22.32]$$

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2SO_4(l) \qquad [22.33]$$



IMAGINE

En esta reacción, ¿qué les ocurrió a los átomos de H y O en la sacarosa?



► **FIGURA 22.20 El ácido sulfúrico deshidrata el azúcar de mesa para producir carbono elemental.**



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la reacción neta de las ecuaciones 22.32 y 22.33?

El ácido sulfúrico comercial es 98% de H_2SO_4. Es un líquido aceitoso, denso e incoloro que hierve a 340 °C. Es un ácido fuerte, un buen agente deshidratante (▲ **FIGURA 22.20**) y un agente oxidante moderadamente bueno.

Cada año, la producción de ácido sulfúrico supera a la de cualquier otro producto químico en Estados Unidos. En ese país se producen anualmente alrededor de 4×10^{10} kg (40 millones de toneladas). El ácido sulfúrico se utiliza de alguna forma en casi todos los procesos de manufactura. Como consecuencia, su consumo se considera una medida de la actividad industrial.

El ácido sulfúrico es un ácido fuerte, pero solo el primer hidrógeno se ioniza por completo en disolución acuosa:

$$H_2SO_4(ac) \longrightarrow H^+(ac) + HSO_4^-(ac) \qquad [22.34]$$

$$HSO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \quad K_a = 1.1 \times 10^{-2} \qquad [22.35]$$

Por consiguiente, el ácido sulfúrico forma sulfatos (sales de SO_4^{2-}) y bisulfatos (o sulfatos de hidrógeno, sales de HSO_4^-). Las sales de bisulfatos son componentes comunes de los “ácidos secos”, que se utilizan para ajustar el pH de las albercas y *jacuzzis*; también son componentes de muchos limpiadores de retretes.

El término *tio* indica la sustitución de oxígeno por azufre, y el ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) se forma hirviendo una disolución alcalina de SO_3^{2-} con azufre elemental:

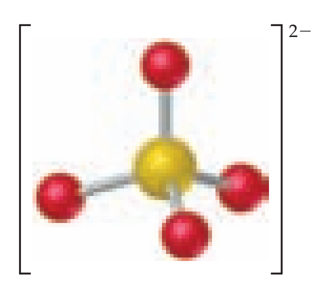
$$8\ SO_3^{2-}(ac) + S_8(s) \longrightarrow 8\ S_2O_3^{2-}(ac) \qquad [22.36]$$

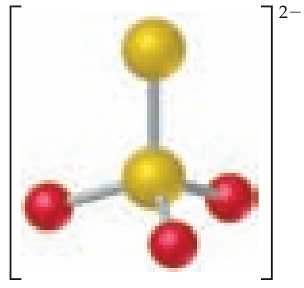
Las estructuras de los iones sulfato y tiosulfato se comparan en la ◄ **FIGURA 22.21**. Las sales de tiosulfato se emplean industrialmente en la elaboración de papel y en las industrias textiles, y son las disoluciones “fijadoras” en el revelado de las películas fotográficas.



IMAGINE

¿Cuáles son los estados de oxidación de los átomos de azufre en el ion $S_2O_3^{2-}$?





▲ **FIGURA 22.21 Estructuras de iones sulfato (izquierda) y tiosulfato (derecha).**

22.7 NITRÓGENO

El nitrógeno fue descubierto en 1772 por el botánico escocés Daniel Rutherford, quien observó que cuando un ratón era encerrado en un recipiente sellado, el animal consumía rápidamente el componente del aire (oxígeno), que es vital para sobrevivir, y moría. Cuando el "aire fijo" (CO_2) se eliminaba del recipiente, quedaba un "aire nocivo" que no podía mantener la combustión o la vida. Ahora conocemos a ese gas como *nitrógeno*.

El nitrógeno constituye 78% en volumen de la atmósfera terrestre y se presenta como moléculas de N_2. Aunque el nitrógeno es un elemento clave para los organismos vivos, los compuestos de nitrógeno no abundan en la corteza terrestre. Los principales depósitos naturales de compuestos de nitrógeno son los de KNO_3 (salitre) en India y los de $NaNO_3$ (salitre) en Chile y otras regiones desérticas de Sudamérica.

Propiedades del nitrógeno

El nitrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido, compuesto por moléculas de N_2. Su punto de fusión es −210 °C y su punto de ebullición normal es −196 °C.

La molécula de N_2 es muy poco reactiva debido al fuerte enlace triple entre los átomos de nitrógeno (la entalpía del enlace $N{\equiv}N$ es 941 kJ/mol, casi el doble de la del enlace en el O_2; Tabla 8.4). Cuando las sustancias arden en el aire, por lo regular reaccionan con O_2, pero no con N_2. Sin embargo, cuando el magnesio arde en el aire también reacciona con N_2 para formar nitruro de magnesio (Mg_3N_2):

$$3\,Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s) \qquad [22.37]$$

Una reacción similar ocurre con el litio para formar Li_3N.

El ion nitruro es una base fuerte de Brønsted-Lowry y reacciona con agua para formar amoniaco:

$$Mg_3N_2(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NH_3(ac) + 3\,Mg(OH)_2(s) \qquad [22.38]$$

La configuración electrónica del átomo de nitrógeno es $[He]2s^22p^3$. El elemento muestra todos los estados de oxidación formales desde +5 hasta −3 (▶ **TABLA 22.6**). Los estados de oxidación +5, 0 y −3 son los más comunes y, en general, los más estables. Debido a que el nitrógeno es más electronegativo que todos los elementos, a excepción del flúor, el oxígeno y el cloro, presenta estados de oxidación positivos solo en combinación con estos tres elementos.

TABLA 22.6 • Estados de oxidación del nitrógeno

Estado de oxidación	Ejemplos
+5	N_2O_5, HNO_3, NO_3^-
+4	NO_2, N_2O_4
+3	HNO_2, NO_2^-, NF_3
+2	NO
+1	N_2O, $H_2N_2O_2$, $N_2O_2^{2-}$, HNF_2
0	N_2
−1	NH_2OH, NH_2F
−2	N_2H_4
−3	NH_3, NH_4^+, NH_2^-

Preparación y usos del nitrógeno

El nitrógeno elemental se obtiene en cantidades comerciales por destilación fraccionada del aire líquido. En Estados Unidos se producen anualmente alrededor de 4×10^{10} kg (40 millones de toneladas) de N_2.

Debido a su baja reactividad, se utilizan grandes cantidades de N_2 como una atmósfera gaseosa inerte para eliminar el O_2 durante el procesamiento y empaquetamiento de alimentos, la producción de sustancias químicas, la fabricación de metales y la elaboración de dispositivos electrónicos. El N_2 líquido se emplea como refrigerante para congelar alimentos con rapidez.

El principal uso del N_2 es en la fabricación de fertilizantes que contienen nitrógeno, que proporcionan una fuente de nitrógeno *fijado*. Anteriormente se explicó el proceso de fijación de nitrógeno en el recuadro "La química y la vida" de la sección 14.7, y en el recuadro "La química en acción" de la sección 15.2. Nuestro punto de partida en la fijación de nitrógeno es la fabricación de amoniaco a través del proceso Haber. (Sección 15.2) Después, el amoniaco se puede convertir en una variedad de especies simples y útiles que contienen nitrógeno (▶ **FIGURA 22.22**).

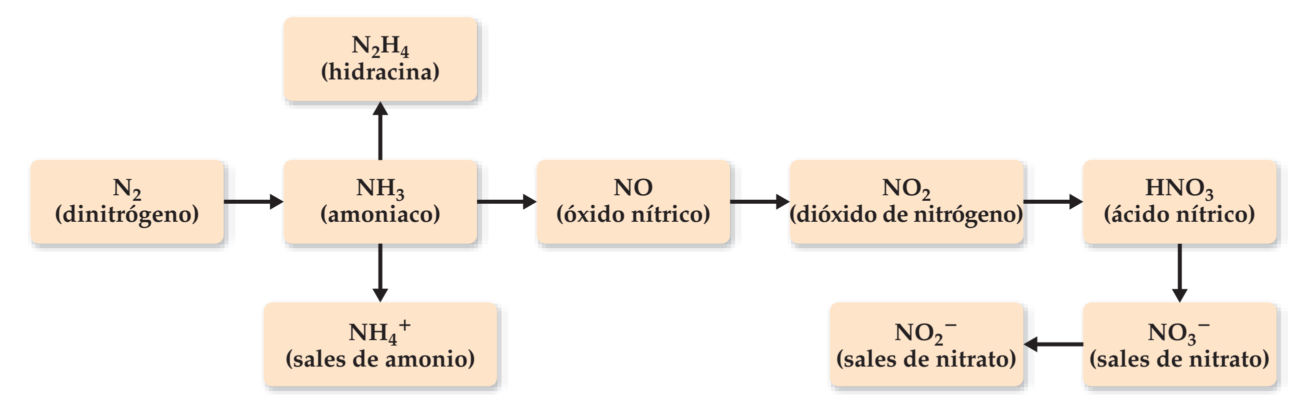
Compuestos hidrogenados del nitrógeno

El *amoniaco* es uno de los compuestos más importantes del nitrógeno. Es un gas tóxico incoloro que tiene un olor irritante característico. Como ya se vio en análisis anteriores, la molécula NH_3 es básica ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$). (Sección 16.7)



IMAGINE

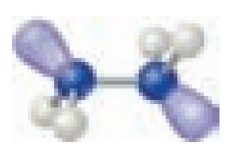
¿En cuál de estas especies el número de oxidación del nitrógeno es +3?

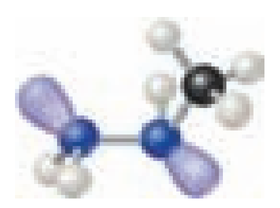


▲ **FIGURA 22.22 Secuencia de la conversión de N_2 en compuestos de nitrógeno comunes.**

IMAGINE

¿En estas moléculas la longitud del enlace N—N es menor o mayor que la longitud del enlace N—N en el N_2?





▲ **FIGURA 22.23 Hidracina (arriba, N_2H_4) y metilhidracina (abajo, CH_3NHNH_2).**

En el laboratorio puede prepararse NH_3 por la acción del NaOH sobre una sal de amonio. El ion NH_4^+, que es el ácido conjugado de NH_3, transfiere un protón al OH^-. El NH_3 resultante es volátil y se expulsa de la disolución mediante un calentamiento moderado:

$$NH_4Cl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(l) + NaCl(ac) \qquad [22.39]$$

La producción comercial de NH_3 se lleva a cabo mediante el proceso Haber:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad [22.40]$$

En Estados Unidos se producen anualmente alrededor de 1×10^{10} kg (10 millones de toneladas) de amoniaco. Cerca de 75% se utiliza como fertilizante.

La *hidracina* (N_2H_4) es otro hidruro de nitrógeno importante. Su molécula contiene un enlace sencillo N—N (◀ **FIGURA 22.23**). La hidracina es muy tóxica. Se prepara mediante la reacción del amoniaco con el ion hipoclorito (OCl^-) en disolución acuosa:

$$2\,NH_3(ac) + OCl^-(ac) \longrightarrow N_2H_4(ac) + Cl^-(ac) + H_2O(l) \qquad [22.41]$$

La reacción implica varios intermediarios, incluida la cloramina (NH_2Cl). La NH_2Cl tóxica se desprende de la disolución en forma de burbujas cuando se mezcla amoniaco de uso doméstico con blanqueador de cloro (que contiene OCl^-). Esta reacción es la razón de la tan citada advertencia de no mezclar blanqueador con amoniaco doméstico.

La hidracina pura es un agente reductor fuerte y versátil. El uso más importante de la hidracina y de compuestos relacionados con ella, como la metilhidracina (figura 22.23), es como combustible para cohetes.

EJERCICIO RESUELTO 22.7 Escritura de una ecuación balanceada

La hidroxilamina (NH_2OH) reduce el cobre(II) a metal libre en disoluciones ácidas. Escriba una ecuación balanceada para la reacción, suponiendo que N_2 es el producto de la oxidación.

SOLUCIÓN

Análisis Debemos escribir una ecuación balanceada de oxidación-reducción en la que NH_2OH se convierte en N_2 y Cu^{2+} se convierte en Cu.

Estrategia Debido a que esta es una reacción rédox, se puede balancear la ecuación por el método de las medias reacciones que se analizó en la sección 20.2. Así, se inicia con dos medias reacciones, una que implica a NH_2OH y N_2, y otra que incluye Cu^{2+} y Cu.

Solución Las medias reacciones incompletas y no balanceadas son

$$Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Cu(s)$$
$$NH_2OH(ac) \longrightarrow N_2(g)$$

Al balancear estas ecuaciones, como se describió en la sección 20.2, resulta

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$

$$2\,NH_2OH(ac) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^-$$

Al sumar estas medias reacciones se obtiene la ecuación balanceada:

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,NH_2OH(ac) \longrightarrow Cu(s) + N_2(g) + 2\,H_2O(l) + 2\,H^+(ac)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

a) En las plantas eléctricas se utiliza hidracina para prevenir la corrosión de las partes metálicas de los calentadores de vapor por la acción de O_2 disuelto en el agua. La hidracina reacciona con O_2 en agua para dar N_2 y H_2O. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. ***b***) La metilhidracina, $N_2H_3CH_3(l)$, se emplea con el oxidante tetróxido de dinitrógeno, $N_2O_4(l)$, para impulsar los cohetes de dirección del transbordador espacial en órbita. La reacción de estas dos sustancias produce N_2, CO_2 y H_2O. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción.

Respuestas: ***a***) $N_2H_4(ac) + O_2(ac) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l)$;
b) $5\,N_2O_4(l) + 4\,N_2H_3CH_3(l) \longrightarrow 9\,N_2(g) + 4\,CO_2(g) + 12\,H_2O(g)$

Óxidos y oxiácidos de nitrógeno

El nitrógeno forma tres óxidos comunes: N_2O (óxido nitroso), NO (óxido nítrico) y NO_2 (dióxido de nitrógeno). También forma dos óxidos inestables que no se estudiarán, el N_2O_3 (trióxido de dinitrógeno) y el N_2O_5 (pentóxido de dinitrógeno).

El *óxido nitroso* (N_2O) también se conoce como gas hilarante porque cuando una persona inhala solo una pequeña cantidad adquiere un estado eufórico. Este gas incoloro fue la primera sustancia utilizada como anestésico general. Se emplea como propelente de gas comprimido en diversos aerosoles y cremas, como por ejemplo, en la crema batida. Este compuesto se prepara en el laboratorio calentando cuidadosamente nitrato de amonio hasta casi 200 °C:

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{\Delta} N_2O(g) + 2\,H_2O(g) \quad [22.42]$$

El *óxido nítrico* (NO) también es un gas incoloro, pero a diferencia del N_2O, es poco tóxico. En el laboratorio se prepara mediante la reducción de ácido nítrico diluido, empleando cobre o hierro como agente reductor (▼ **FIGURA 22.24**):

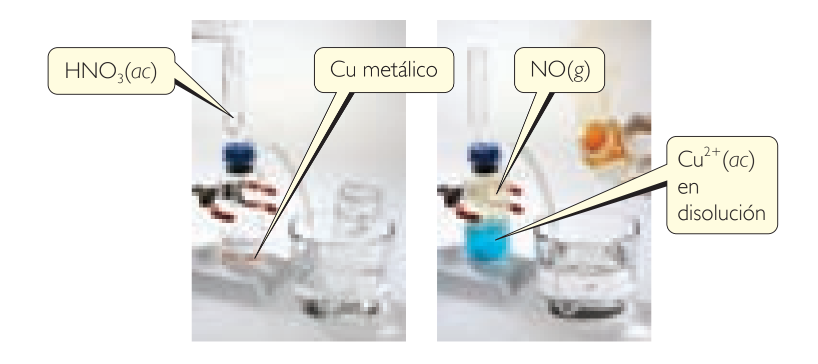
$$3\,Cu(s) + 2\,NO_3^-(ac) + 8\,H^+(ac) \longrightarrow 3\,Cu^{2+}(ac) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l) \quad [22.43]$$

El óxido nítrico también se produce por la reacción directa entre N_2 y O_2 a altas temperaturas. Esta reacción es una fuente importante de óxidos de nitrógeno contaminantes del aire. (Sección 18.2) Sin embargo, la combinación directa de N_2 y O_2 no se utiliza para la producción comercial de NO, porque el rendimiento es bajo; la constante de equilibrio K_p a 2400 K es de solo 0.05. (Sección 15.7, "La química en acción: Control de emisiones del óxido nítrico")

La ruta comercial hacia NO (y, por lo tanto, hacia otros compuestos de nitrógeno que contienen oxígeno) es a través de la oxidación catalítica del NH_3:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow[850\,°C]{\text{Catalizador de Pt}} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g) \quad [22.44]$$

Esta reacción es la primera etapa en el **proceso Ostwald**, mediante el cual el NH_3 se convierte en ácido nítrico (HNO_3).



◄ **FIGURA 22.24 El cobre metálico reacciona con ácido nítrico para producir Cu^{2+}(ac) azul y NO(g).**

NO(g) $\xrightarrow{O_2 \text{ en aire}}$ NO_2(g)

▲ FIGURA 22.25 Formación de NO_2(g) conforme NO(g) se combina con O_2(g) en aire.

Cuando se expone al aire, el óxido nítrico reacciona fácilmente con O_2 (▲ **FIGURA 22.25**):

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad [22.45]$$

Cuando se disuelve en agua, el NO_2 forma ácido nítrico:

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,NO_3^-(ac) + NO(g) \qquad [22.46]$$

El nitrógeno se oxida y se reduce en esta reacción, por lo que se desproporciona. El NO se vuelve a convertir en NO_2 cuando se expone al aire (ecuación 22.45) y después se disuelve en agua para preparar más HNO_3.

El NO es un importante neurotransmisor en el cuerpo humano. Ocasiona que los músculos que cubren los vasos sanguíneos se relajen, lo que permite un mayor flujo de sangre (véase el recuadro de "La química y la vida" en la página 941).

El *dióxido de nitrógeno* (NO_2) es un gas café amarillento (figura 22.25). Al igual que el NO, es un componente importante del esmog. ∞(Sección 18.2) Es tóxico y tiene un olor asfixiante. Como se analizó en la sección 15.1, NO_2 y N_2O_4 existen en equilibrio:

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \quad \Delta H° = -58\text{ kJ} \qquad [22.47]$$



IMAGINE

¿En cuál de estas dos moléculas es más corto el enlace NO?

▲ FIGURA 22.26 Estructuras del ácido nítrico (arriba) y el ácido nitroso (abajo).

Los dos oxiácidos comunes del nitrógeno son el ácido nítrico (HNO_3) y el ácido nitroso (HNO_2) (◄ **FIGURA 22.26**). El *ácido nítrico* es un ácido fuerte. También es un agente oxidante poderoso, como indica el siguiente potencial de reducción estándar en la reacción

$$NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l) \quad E° = +0.96\text{ V} \qquad [22.48]$$

El ácido nítrico concentrado ataca y oxida a la mayoría de los metales, excepto Au, Pt, Rh e Ir.

En Estados Unidos se producen anualmente alrededor de 7×10^9 kg (7 millones de toneladas) de ácido nítrico. Se utiliza sobre todo en la preparación de NH_4NO_3 para fertilizantes. También se emplea en la manufactura de plásticos, fármacos y explosivos. Entre los explosivos fabricados a partir de ácido nítrico se encuentran la nitroglicerina, el trinitrotolueno (TNT) y la nitrocelulosa. Cuando la nitroglicerina explota, se lleva a cabo la siguiente reacción:

$$4\,C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6\,N_2(g) + 12\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g) + O_2(g) \qquad [22.49]$$

Todos los productos de esta reacción tienen enlaces muy fuertes y son gases. Como resultado, la reacción es muy exotérmica y el volumen de los productos es mucho más grande que el volumen ocupado por los reactivos. Así, la expansión resultante del calor generado por la reacción produce la explosión. ∞(Sección 8.8: "La química en acción: Los explosivos y Alfred Nobel")

El *ácido nitroso* es mucho menos estable que el HNO_3 y tiende a desproporcionarse en NO y HNO_3. En general, se produce por la acción de un ácido fuerte, como el H_2SO_4, sobre una disolución fría de una sal de nitrito, como $NaNO_2$. El ácido nitroso es un ácido débil ($K_a = 4.5 \times 10^{-4}$).

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los números de oxidación de los átomos de nitrógeno en
a) ácido nítrico;
b) ácido nitroso?

LA QUÍMICA Y LA VIDA

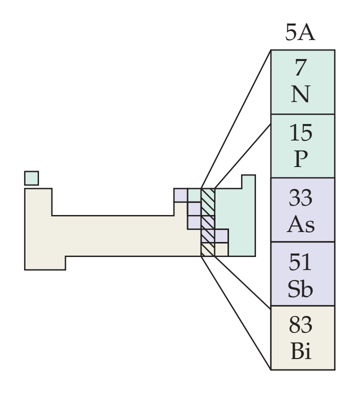
LA NITROGLICERINA Y LAS ENFERMEDADES CARDIACAS

Durante la década de 1870 se hizo una observación interesante en las fábricas de dinamita de Alfred Nobel. Los trabajadores que padecían enfermedades cardiacas que ocasionaban dolores en el pecho cuando se ejercitaban, encontraban alivio durante la semana de trabajo. Pronto se hizo evidente que la nitroglicerina, presente en el aire de la fábrica, actuaba como dilatador de los vasos sanguíneos. Así, este poderoso compuesto químico explosivo se volvió un tratamiento común para la angina de pecho, el dolor en el pecho que acompaña a una insuficiencia cardiaca. Pasaron más de 100 años para que se descubriera que la nitroglicerina se convertía en NO en el músculo vascular liso, y que era el agente químico que en realidad ocasionaba la dilatación de los vasos sanguíneos. En 1998 se otorgó el Premio Nobel en Fisiología o Medicina a Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro y Ferid Murad por sus descubrimientos sobre las formas específicas en las que actúa el NO en el sistema cardiovascular. Fue una novedad que este contaminante del aire, sencillo y común, pudiera ejercer funciones importantes en los mamíferos, incluyendo a los seres humanos.

Así como la nitroglicerina es útil en la actualidad para tratar la angina de pecho, tiene la desventaja de que cuando se administra durante periodos prolongados, da como resultado el desarrollo de tolerancia o insensibilidad del músculo cardiaco a la vasodilatación posterior mediante nitroglicerina. La bioactivación de la nitroglicerina está sujeta a una intensa investigación con la esperanza de encontrar un medio para evitar la desensibilización.

22.8 LOS OTROS ELEMENTOS DEL GRUPO 5A: P, As, Sb Y Bi

De los demás elementos del grupo 5A, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto, el fósforo tiene una función central en varios aspectos de la bioquímica y la química ambiental.



Características generales de los elementos del grupo 5A

Los elementos del grupo 5A tienen la configuración electrónica de capa externa ns^2np^3, donde n varía de 2 a 6. La configuración de gas noble resulta de la adición de los tres electrones para formar el estado de oxidación -3. Sin embargo, los compuestos iónicos que contienen iones X^{3-} no son comunes. De manera más frecuente, los elementos del grupo 5A logran un octeto de electrones a través de enlaces covalentes y números de oxidación de -3 a $+5$.

Debido a su electronegatividad más baja, el fósforo se encuentra con más frecuencia en estados de oxidación positivos que el nitrógeno. Además, los compuestos en los que el fósforo tiene el estado de oxidación $+5$ no son tan oxidantes como los compuestos de nitrógeno correspondientes. Por el contrario, los compuestos en los que el fósforo tiene un estado de oxidación -3 son agentes reductores mucho más fuertes que los compuestos de nitrógeno correspondientes.

Algunas de las propiedades importantes de los elementos del grupo 5A se presentan en la ▼ **TABLA 22.7**. El patrón general es similar a lo que hemos visto con otros grupos: el tamaño y el carácter metálico aumentan conforme crece el número atómico dentro del grupo.

La variación en las propiedades de los elementos del grupo 5A es más evidente que lo observado en los grupos 6A y 7A. En un extremo, el nitrógeno existe como una molécula diatómica gaseosa, claramente no metálica. En el otro extremo, el bismuto es una sustancia blanca rojiza, con apariencia metálica que tiene casi todas las características de un metal.

Los valores mencionados para las entalpías de enlaces sencillos X—X no son muy confiables debido a la dificultad para obtener tales datos a partir de experimentos termoquímicos. Sin embargo, no hay duda alguna sobre la tendencia general: un valor bajo para el

TABLA 22.7 • Propiedades de los elementos del grupo 5A

Propiedad	N	P	As	Sb	Bi
Radio atómico (Å)	0.75	1.10	1.21	1.41	1.55
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1402	1012	947	834	703
Afinidad electrónica (kJ/mol)	> 0	-72	-78	-103	-91
Electronegatividad	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
Entalpía del enlace sencillo X—X (kJ/mol)*	163	200	150	120	—
Entalpía del enlace triple X≡X (kJ/mol)	941	490	380	295	192

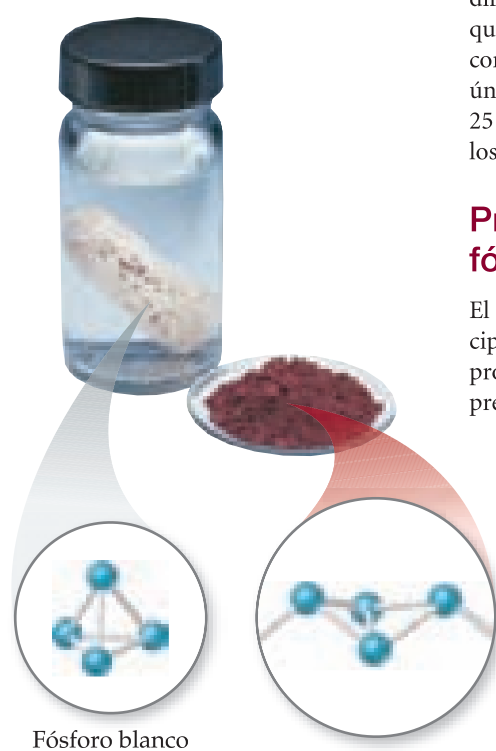
*Solo valores aproximados.

enlace sencillo N—N, un aumento en el fósforo y después una disminución gradual en el arsénico y el antimonio. A partir de las observaciones de los elementos en fase gaseosa, es posible estimar las entalpías de enlaces triples X≡X. Aquí se observa una tendencia que es diferente a la del enlace sencillo X—X. El nitrógeno forma un enlace triple mucho más fuerte que los demás elementos y hay una disminución constante en la entalpía de enlaces triples conforme se desciende por el grupo. Estos datos ayudan a apreciar por qué el nitrógeno es el único elemento del grupo 5A que existe como una molécula diatómica en su estado estable a 25 °C. Todos los demás elementos existen en formas estructurales con enlaces sencillos entre los átomos.

Presencia en la naturaleza, obtención y propiedades del fósforo

El fósforo se encuentra principalmente en la forma de minerales de fosfatos. La fuente principal de fósforo es la roca de fosfato, que contiene, principalmente, $Ca_3(PO_4)_2$. El elemento se produce comercialmente por medio de la reducción de fosfato de calcio con carbono en presencia de SiO_2:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\,SiO_2(s) + 10\,C(s) \xrightarrow{1500\,°C} P_4(g) + 6\,CaSiO_3(l) + 10\,CO(g) \qquad [22.50]$$



▲ **FIGURA 22.27** **Fósforo blanco y rojo.** A pesar de que ambos solo contienen átomos de fósforo, estas dos formas de fósforo difieren fuertemente en reactividad. El alótropo blanco, que reacciona de forma violenta con oxígeno, debe almacenarse bajo el agua para no estar expuesto al aire. La forma roja, mucho menos reactiva, no necesita almacenarse de esta manera.

El fósforo producido de esta manera es el alótropo conocido como fósforo blanco. Esta forma se destila de la mezcla de reacción conforme se lleva a cabo la reacción.

El fósforo existe en varias formas alotrópicas. El fósforo blanco consiste en tetraedros de P_4 (◀ **FIGURA 22.27**). Los ángulos de enlace en esta molécula, 60°, son inusualmente pequeños, por lo que hay mucha tensión en los enlaces, lo cual es congruente con la alta reactividad del fósforo blanco. Este alótropo arde en forma espontánea si se expone al aire. Cuando se calienta en ausencia de aire aproximadamente a 400 °C, el fósforo blanco se convierte en un alótropo más estable conocido como fósforo rojo, el cual no se prende al entrar en contacto con el aire. El fósforo rojo también es mucho menos tóxico que la forma blanca. El fósforo elemental se denotará simplemente como P(*s*).

Halogenuros de fósforo

El fósforo forma una gran variedad de compuestos con los halógenos; entre los más importantes se encuentran los trihalogenuros y pentahalogenuros. El tricloruro de fósforo (PCl_3) es el más importante de estos compuestos en términos comerciales y se utiliza para preparar una amplia variedad de productos como jabones, detergentes, plásticos e insecticidas.

Los cloruros, bromuros y yoduros de fósforo se preparan por la oxidación directa del fósforo elemental con el halógeno elemental. Por ejemplo, el PCl_3, que es un líquido a temperatura ambiente, se prepara pasando una corriente de cloro seco gaseoso sobre fósforo blanco o rojo:

$$2\,P(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,PCl_3(l) \qquad [22.51]$$

Si hay exceso de cloro gaseoso se establece un equilibrio entre el PCl_3 y el PCl_5.

$$PCl_3(l) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(s) \qquad [22.52]$$

Los halogenuros de fósforo se hidrolizan en contacto con el agua. Las reacciones ocurren con facilidad y casi todos los halogenuros de fósforo emiten gases al aire debido a la reacción con vapor de agua. En presencia de agua en exceso, los productos son el oxiácido de fósforo y el halogenuro de hidrógeno correspondientes.

$$PBr_3(l) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(ac) + 3\,HBr(ac) \qquad [22.53]$$

$$PCl_5(l) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(ac) + 5\,HCl(ac) \qquad [22.54]$$

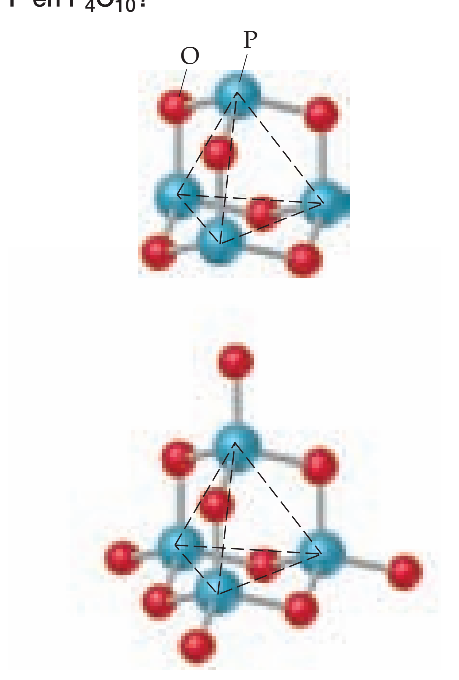
Compuestos oxigenados del fósforo

Tal vez los compuestos más importantes del fósforo son aquellos en los que el elemento se combina con oxígeno. El óxido de fósforo(III) (P_4O_6) se obtiene permitiendo que el fósforo blanco se oxide en presencia de una cantidad limitada de oxígeno. Cuando ocurre la oxidación en presencia de un exceso de oxígeno, se forma óxido de fósforo (V) (P_4O_{10}). Este

compuesto también se forma fácilmente por la oxidación de P_4O_6. Estos dos óxidos representan los dos estados de oxidación más comunes del fósforo, +3 y +5. La relación estructural entre el P_4O_6 y el P_4O_{10} se muestra en la ▶ **FIGURA 22.28**. Observe la similitud que tienen estas moléculas con la molécula P_4 (figura 22.27); las tres sustancias tienen un centro de P_4.

IMAGINE

¿Cómo difieren los dominios electrónicos respecto a P en P_4O_6 en relación con los dominios respecto a P en P_4O_{10}?



▲ **FIGURA 22.28 Estructuras del P_4O_6 (arriba) y del P_4O_{10} (abajo).**

EJERCICIO RESUELTO 22.8 Cálculo del cambio de entalpía estándar

Las sustancias reactivas de la cabeza de los cerillos "que se encienden en cualquier parte", por lo general, son P_4S_3 y un agente oxidante como el $KClO_3$. Cuando el cerillo se frota sobre una superficie áspera, el calor generado por la fricción enciende el P_4S_3 y el agente oxidante provoca una combustión rápida. Los productos de la combustión del P_4S_3 son P_4O_{10} y SO_2. Calcule el cambio de entalpía estándar para la combustión de P_4S_3 en aire, dadas las siguientes entalpías de formación estándar: P_4S_3 (−154.4 kJ/mol), P_4O_{10} (−2940.1 kJ/mol), SO_2 (−296.9 kJ/mol).

SOLUCIÓN

Análisis Se tienen los reactivos (P_4S_3 y O_2 del aire) y los productos (P_4O_{10} y SO_2) de la reacción, junto con sus entalpías de formación estándar, y se pide calcular el cambio de entalpía estándar para la reacción.

Estrategia Primero se necesita una ecuación química balanceada para la reacción. El cambio de entalpía para la reacción es igual a las entalpías de formación de los productos menos las de los reactivos (ecuación 5.31). También se debe recordar que la entalpía de formación estándar de cualquier elemento en su estado estándar es cero. Así, $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$.

Solución La ecuación química balanceada para la combustión es

$$P_4S_3(s) + 8\,O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) + 3\,SO_2(g)$$

Entonces, se puede escribir

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(P_4O_{10}) + 3\,\Delta H_f^\circ(SO_2) - \Delta H_f^\circ(P_4S_3) - 8\,\Delta H_f^\circ(O_2)\\ &= -2940.1\text{ kJ} + 3(-296.9)\text{ kJ} - (-154.4\text{ kJ}) - 8(0)\\ &= -3676.4\text{ kJ}\end{aligned}$$

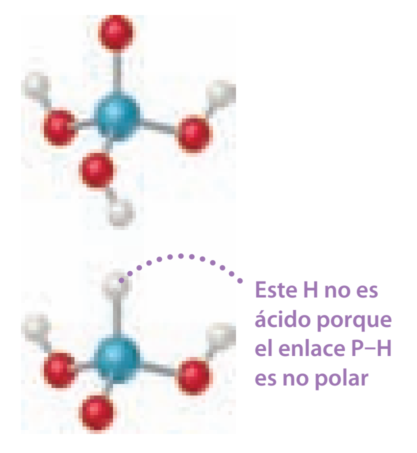
Comentario La reacción es muy exotérmica, haciendo evidente por qué se utiliza P_4S_3 en las cabezas de los cerillos.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación balanceada para la reacción de P_4O_{10} con agua y calcule ΔH° para esta reacción utilizando los datos del apéndice C.

Respuesta: $P_4O_{10}(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_4(ac)$; −498.1 kJ

El óxido de fósforo(V) es el anhídrido del ácido fosfórico (H_3PO_4), un ácido triprótico débil. En efecto, el P_4O_{10} tiene una afinidad muy alta por el agua y, en consecuencia, se utiliza como agente desecante. El óxido de fósforo(III) es el anhídrido del ácido fosforoso (H_3PO_3), un ácido diprótico débil (▶ **FIGURA 22.29**).



▲ **FIGURA 22.29 Estructuras del H_3PO_4 (arriba) y del H_3PO_3 (abajo).**

Una característica de los ácidos fosfórico y fosforoso es su tendencia a experimentar reacciones de condensación cuando se calientan. ∞ (Sección 12.8) Por ejemplo, dos moléculas de H_3PO_4 se unen mediante la eliminación de una molécula de H_2O para formar $H_4P_2O_7$:

$$\mathrm{HO{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{P}}{-}OH} + \mathrm{HO{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{P}}{-}OH} \longrightarrow \mathrm{HO{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{P}}{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{P}}{-}OH} + H_2O \qquad [22.55]$$

Estos átomos se eliminan como H_2O

El uso más importante del ácido fosfórico y sus sales es en la preparación de detergentes y fertilizantes. Los fosfatos de los detergentes, en general, se encuentran en forma de tripolifosfato de sodio ($Na_5P_3O_{10}$).

Los iones fosfato "suavizan" el agua enlazando sus grupos oxígeno a los iones metálicos que contribuyen a la dureza del agua. Esto evita que los iones metálicos interfieran con la acción del detergente. Los fosfatos también mantienen el pH arriba de 7 y así evitan que las moléculas de detergente se protonen.

Casi toda la roca de fosfato se convierte en fertilizantes. El $Ca_3(PO_4)_2$ en la roca de fosfato es insoluble ($K_{ps} = 2.0 \times 10^{-29}$); se convierte en una forma soluble, para utilizarlo en fertilizantes, mediante el tratamiento con ácido sulfúrico o fosfórico. La reacción con ácido fosfórico produce $Ca(H_2PO_4)_2$:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 4\,H_3PO_4(ac) \longrightarrow 3\,Ca^{2+}(ac) + 6\,H_2PO_4^{-}(ac) \qquad [22.56]$$

Aunque la solubilidad del $Ca(H_2PO_4)_2$ permite que las plantas lo asimilen, también hace posible que sea extraído del suelo y que entre en los cuerpos de agua y, por consiguiente, contribuye a la contaminación de la misma. (Sección 18.4)

Los compuestos de fósforo son importantes en los sistemas biológicos. El elemento es parte de los grupos fosfato del ARN y ADN, las moléculas responsables de controlar la biosíntesis de las proteínas y la transmisión de la información genética. También está presente en el trifosfato de adenosina (ATP), que almacena energía en las células biológicas y tiene la estructura:

Adenosina

El enlace P—O—P del grupo fosfato terminal se rompe por la hidrólisis con agua, formando difosfato de adenosina (ADP):

$$\underset{\text{ATP}}{{}^{-}O-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O^-}{\underset{|}{P}}}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O^-}{\underset{|}{P}}}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O^-}{\underset{|}{P}}}}-O-\text{Adenosina}} + H_2O \longrightarrow$$

$$\underset{\text{ADP}}{HO-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O^-}{\underset{|}{P}}}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O^-}{\underset{|}{P}}}}-O-\text{Adenosina}} + {}^{-}O-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O^-}{\underset{|}{P}}}}-OH \qquad [22.57]$$

Esta reacción libera 33 kJ de energía en condiciones estándar, pero en la célula viva, el cambio de la energía libre de Gibbs para la reacción es aproximadamente −57 kJ/mol. La concentración de ATP en el interior de la célula está en el intervalo de 1 a 10 m*M*, lo cual significa que un humano normal metaboliza su masa corporal de ATP ¡en un día! El ATP se está formando continuamente a partir del ADP y también continuamente se convierte otra vez en ADP, liberando energía para otras reacciones celulares.

LA QUÍMICA Y LA VIDA

ARSÉNICO EN EL AGUA POTABLE

Durante varios siglos, el "arsénico", más bien sus óxidos, se han conocido como un veneno. El estándar actual de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) para la concentración de arsénico en el suministro público de agua es de 10 ppb (equivalente a 10 μg/L). (Recuerde que, en el caso de los análisis químicos, se utiliza la nomenclatura estadounidense, de manera que 1 billón $= 1 \times 10^9$). Casi todas las regiones de Estados Unidos tienen niveles de arsénico de bajos a moderados (2 a 10 ppb) en el agua subterránea (▼ **FIGURA 22.30**). La región occidental suele tener niveles más elevados que provienen principalmente de las fuentes geológicas naturales del área. Por ejemplo, las estimaciones indican que 35% de los pozos de suministro de agua en Arizona tienen concentraciones de arsénico superiores a las 10 ppb.

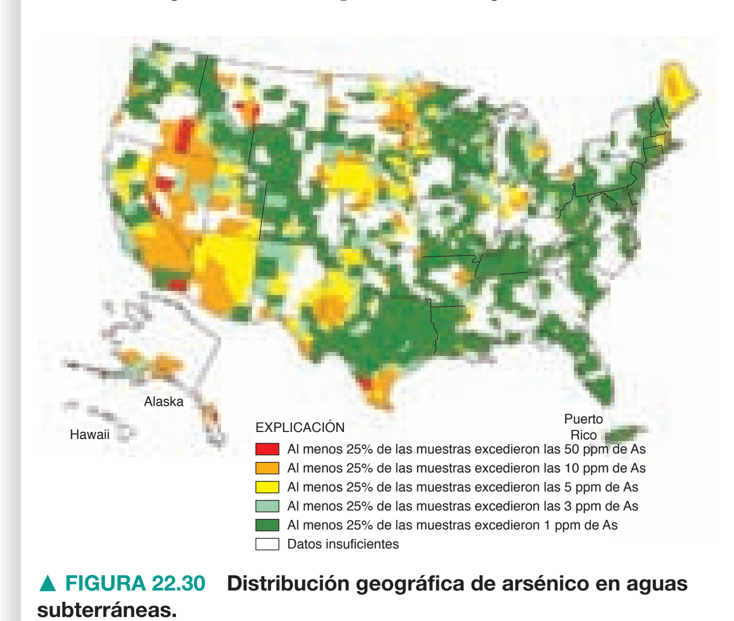
El problema del arsénico en el agua potable en Estados Unidos parece mínimo comparado con otras partes del mundo, especialmente en Bangladesh, donde el problema es trágico. Históricamente, las fuentes superficiales de agua en ese país se han contaminado por microorganismos que generan problemas importantes de salud, incluyendo una de las tasas de mortalidad infantil más elevadas en el mundo. Durante la década de 1970, agencias internacionales, encabezadas por el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF), comenzaron a invertir en Bangladesh millones de dólares en asistencia para hacer que los pozos suministraran agua potable "limpia". Por desgracia, nadie hizo pruebas para detectar la presencia de arsénico en los pozos; el problema no se descubrió sino hasta la década de 1980. El resultado fue el mayor brote de epidemia de envenenamiento masivo en la historia. Más de la mitad de los pozos del país, estimados en 10 millones, tienen concentraciones de arsénico por arriba de las 50 ppb.

Las formas más comunes del arsénico en el agua son el ion arsenato y sus aniones protonados ($AsO_4{}^{3-}$, $HAsO_4{}^{2-}$ y $H_2AsO_4{}^{-}$) y el ion arsenito y sus formas protonadas ($AsO_3{}^{3-}$, $HAsO_3{}^{2-}$, $H_2AsO_3{}^{-}$ y H_3AsO_3). Estas especies se nombran en conjunto, según el número de oxidación del arsénico, como arsénico(V) y arsénico(III), respectivamente. El arsénico(V) es el que más prevalece en aguas de superficie ricas en oxígeno (aeróbicas), mientras que es más probable encontrar al arsénico(III) en aguas subterráneas pobres en oxígeno (anaerobias). En el intervalo de pH de 4 a 10, el arsénico(V) está presente principalmente como $HAsO_4{}^{2-}$ y $H_2AsO_4{}^{-}$, y el arsénico(III) como el ácido neutro H_3AsO_3.

Uno de los retos al determinar los efectos sobre la salud del arsénico en el agua potable es la química distinta del arsénico(V) y el arsénico(III), así como las diferentes concentraciones necesarias para producir respuestas fisiológicas en distintos individuos. En Bangladesh, las lesiones en la piel fueron la primera señal del problema con el arsénico. Los estudios estadísticos que correlacionan los niveles de arsénico con la prevalencia de enfermedades indican un riesgo de cáncer pulmonar y de la vejiga derivado incluso de los niveles bajos de arsénico.

Las tecnologías actuales para eliminar el arsénico funcionan de manera más efectiva cuando se trata al arsénico en la forma de arsénico(V), por lo que las estrategias para el tratamiento del agua requieren la preoxidación del agua potable. Una vez en la forma de arsénico(V), existe una amplia variedad de estrategias de eliminación. Por ejemplo, podría agregarse $Fe_2(SO_4)_3$ para precipitar $FeAsO_4$, que después se elimina por filtración.

EJERCICIO RELACIONADO: 22.104



▲ **FIGURA 22.30 Distribución geográfica de arsénico en aguas subterráneas.**

22.9 CARBONO

El carbono constituye solo 0.027% de la corteza terrestre. Aunque parte de este se encuentra en forma elemental como grafito y diamante, la mayor parte se presenta combinado. Más de la mitad se presenta en carbonatos, y el elemento también se encuentra en el carbón, el petróleo y el gas natural. La importancia del carbono se debe principalmente a su presencia en todos los organismos vivos: la vida, tal como se conoce, está basada en los compuestos de carbono.

Formas elementales del carbono

El carbono existe en cuatro formas alotrópicas cristalinas: grafito, diamante, fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno. Los fullerenos (o fulerenos), los nanotubos y el grafeno se estudiaron en el capítulo 12; aquí el enfoque será sobre el grafito y el diamante.

El *grafito* es un sólido blando, negro y resbaladizo que tiene un brillo metálico y conduce la electricidad. Consiste en láminas paralelas de átomos de carbono, con hibridación sp^2, que se mantienen unidas mediante fuerzas de dispersión. (Sección 12.7) El *diamante* es un

sólido duro y transparente en el que los átomos de carbono forman una red covalente con hibridación sp^3. ∞ (Sección 12.7) El diamante es más denso que el grafito (d = 2.25 g/cm^3 para el grafito; d = 3.51 g/cm^3 para el diamante). A presiones y temperaturas muy elevadas, aproximadamente 100,000 atm a 3000 °C, el grafito se convierte en diamante. En efecto, casi cualquier sustancia que contiene carbono, bajo presión suficientemente alta, forma diamantes; en la década de 1950, los científicos de la General Electric utilizaron mantequilla de maní para fabricarlos. Cada año se sintetizan alrededor de 3×10^4 kg de diamantes de grado industrial, en especial para utilizarlos en herramientas de corte, molienda y pulimentado.

El grafito tiene una estructura cristalina bien definida, pero también existe en dos formas comunes amorfas: el **negro de carbono** y el **carbón vegetal**. El negro de carbono se forma cuando los hidrocarburos se calientan en presencia de una cantidad muy limitada de oxígeno, como en esta reacción de metano:

$$CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow C(s) + 2\,H_2O(g) \qquad [22.58]$$

El negro de carbono se utiliza como pigmento de las tintas negras; también se emplean grandes cantidades para fabricar neumáticos de automóviles.

El carbón vegetal se forma cuando la madera se calienta a altas temperaturas en ausencia de aire. Tiene una estructura muy abierta, lo que le da una enorme área superficial por unidad de masa. El "carbón activado", una forma pulverizada de carbón, cuya superficie se limpia calentándola con vapor de agua, se utiliza mucho para adsorber moléculas. Se emplea en filtros para eliminar olores desagradables del aire e impurezas de color o de mal sabor en el agua.

Óxidos de carbono

El carbono forma dos óxidos principales: el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO_2). El *monóxido de carbono* se forma cuando se quema carbono o hidrocarburos en presencia de una cantidad limitada de oxígeno:

$$2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) \qquad [22.59]$$

El CO es un gas incoloro, inodoro e insípido que es tóxico porque puede unirse a la hemoglobina de la sangre y así interferir con el transporte de oxígeno. El envenenamiento a niveles bajos ocasiona dolor de cabeza y somnolencia; a niveles altos puede ocasionar la muerte. Los motores de los automóviles producen monóxido de carbono, que es el principal contaminante del aire.

El monóxido de carbono es inusual, ya que tiene un par libre de electrones en el carbono: $:C{\equiv}O:$. También es isoelectrónico con N_2; así, podría esperarse que el CO también sea poco reactivo. Además, ambas sustancias tienen energías de enlace grandes (1072 kJ/mol para $C{\equiv}O$ y 941 kJ/mol para $N{\equiv}N$). Sin embargo, debido a la menor carga nuclear del carbono (comparada con N u O), el par libre del carbono no se retiene tanto como el de N o el de O. Como consecuencia, el CO puede funcionar mejor como una base de Lewis que el N_2; por ejemplo, el CO puede coordinar su par no ligado al hierro de la hemoglobina, desplazando al O_2, pero el N_2 no puede hacerlo. Además, con los metales de transición, el CO forma una gran variedad de compuestos covalentes, conocidos como carbonilos metálicos. Por ejemplo, $Ni(CO)_4$ es un compuesto tóxico volátil que se forma solo al calentar níquel metálico en presencia de CO. La formación de carbonilos metálicos es la primera etapa en la catálisis de varias reacciones de CO mediante metales de transición.

El monóxido de carbono tiene diversos usos comerciales. Como arde con facilidad y forma CO_2, se emplea como combustible:

$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -566\text{ kJ} \qquad [22.60]$$

El monóxido de carbono es un importante agente reductor, ampliamente utilizado en operaciones metalúrgicas para reducir óxidos metálicos, como los óxidos de hierro:

$$Fe_3O_4(s) + 4\,CO(g) \longrightarrow 3\,Fe(s) + 4\,CO_2(g) \qquad [22.61]$$

El *dióxido de carbono* se produce cuando las sustancias que contienen carbono se queman en exceso de oxígeno, como en esta reacción que implica al etanol:

$$C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g) \qquad [22.62]$$

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

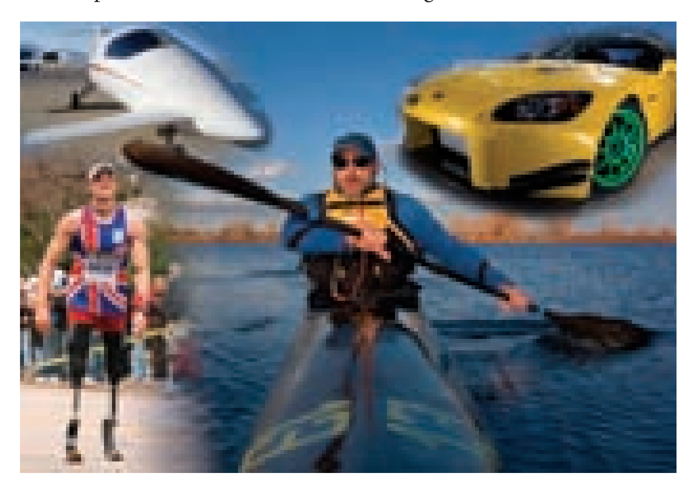
Fibras de carbono y compuestos

Las propiedades del grafito son anisotrópicas, es decir, difieren en distintas direcciones en todo el sólido. A lo largo de los planos del carbono, el grafito posee una gran resistencia debido al número e intensidad de los enlaces carbono-carbono en esta dirección. Sin embargo, los enlaces entre los planos son relativamente débiles, lo que hace al grafito débil en esa dirección.

Es posible preparar fibras de grafito en las que los planos de carbono estén alineados en distintos grados de forma paralela al eje de la fibra. Estas fibras son ligeras (densidad aproximada de 2 g/cm^3) y químicamente poco reactivas. Las fibras orientadas se preparan pirolizando (descomponiendo por la acción del calor) lentamente las fibras orgánicas aproximadamente de 150 °C a 300 °C. Después, estas fibras se calientan alrededor de 2500 °C para grafitizarlas (convertir carbono amorfo en grafito). El estiramiento de la fibra durante la pirólisis ayuda a orientar los planos del grafito de forma paralela al eje de la fibra. Se forman más fibras de carbono amorfo mediante la pirólisis de fibras orgánicas a temperaturas más bajas (1200 °C a 400 °C). Estos materiales amorfos, por lo general llamados *fibras de carbono*, son los que más se utilizan en los materiales comerciales.

Los materiales compositos que aprovechan la resistencia, estabilidad y baja densidad de las fibras de carbono se utilizan mucho. Los compositos son combinaciones de dos o más materiales y están presentes como fases separadas y después se combinan para formar estructuras que aprovechan ciertas propiedades convenientes de cada componente. En los compositos de carbono, las fibras de grafito con frecuencia se tejen en una tela que se embebe en una matriz que las aglutina en una estructura sólida. Las fibras transmiten cargas de manera uniforme por toda la matriz. Por lo tanto, el composito terminado es más resistente que cualquiera de sus componentes.

Los compositos de carbono se utilizan mucho en diversas aplicaciones, como en equipo deportivo de grafito para alto rendimiento (raquetas de tenis, palos de golf) y, más recientemente, en llantas y armazones de bicicleta (▼ **FIGURA 22.31**). Los compositos resistentes al calor se requieren en múltiples aplicaciones aeroespaciales, donde los compositos de carbono encuentran un gran uso.



▲ FIGURA 22.31 Compositos de carbono en productos comerciales.

También se produce cuando se calientan diversos carbonatos:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g) \quad [22.63]$$

Además se obtienen grandes cantidades de CO_2 como producto secundario de la fermentación del azúcar durante la producción de etanol:

$$\underset{\text{Glucosa}}{C_6H_{12}O_6(ac)} \xrightarrow{\text{levadura}} 2\,\underset{\text{Etanol}}{C_2H_5OH(ac)} + 2\,CO_2(g) \quad [22.64]$$

En el laboratorio se puede producir CO_2 por la acción de ácidos sobre los carbonatos (► **FIGURA 22.32**):

$$CO_3{}^{2-}(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) \quad [22.65]$$



▲ FIGURA 22.32 Formación de CO_2 a partir de la reacción entre un ácido y un carbonato de calcio de una roca.

El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro. Es un componente menor de la atmósfera terrestre, pero un contribuyente importante al llamado efecto invernadero. (Sección 18.2) Aunque no es tóxico, altas concentraciones de CO_2 aumentan la rapidez de la respiración y pueden ocasionar asfixia. Se licua fácilmente por compresión. Sin embargo, cuando se enfría a presión atmosférica, el CO_2 se condensa como un sólido y no como líquido. El sólido sublima bajo presión atmosférica a −78 °C. Esta propiedad hace que el CO_2 sólido, conocido como hielo seco, sea valioso como refrigerante. Aproximadamente la mitad del CO_2 que se consume al año se utiliza en refrigeración. El otro empleo principal es en la producción de bebidas carbonatadas. También se utilizan grandes cantidades en la preparación de *sosa para lavandería* ($Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$), útil para precipitar iones metálicos que interfieren con la acción limpiadora del jabón, además del *polvo para hornear* ($NaHCO_3$), llamado así porque ocurre la siguiente reacción durante el horneado:

$$NaHCO_3(s) + H^+(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + CO_2(g) + H_2O(l) \quad [22.66]$$

El $H^+(ac)$ lo proporciona el vinagre, la leche agria o la hidrólisis de ciertas sales. Las burbujas de CO_2 que se forman quedan atrapadas en la masa y la hacen subir.



PIÉNSELO UN POCO

La levadura está constituida por organismos vivos que hacen que el pan se eleve en la ausencia de bicarbonato y ácido. ¿Qué produce la levadura para hacer que el pan se esponje?

Ácido carbónico y carbonatos

El dióxido de carbono es moderadamente soluble en H_2O a presión atmosférica. La disolución resultante es moderadamente ácida, debido a la formación de ácido carbónico (H_2CO_3):

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) \qquad [22.67]$$

El ácido carbónico es un ácido diprótico débil. Su carácter ácido ocasiona que las bebidas carbonatadas tengan un sabor penetrante y ligeramente ácido.

Aunque no se puede aislar al ácido carbónico, los carbonatos ácidos (bicarbonatos) y los carbonatos pueden obtenerse mediante la neutralización de disoluciones de ácido carbónico. La neutralización parcial produce HCO_3^-, y la neutralización completa produce CO_3^{2-}. El ion HCO_3^- es una base más fuerte que el ácido ($K_b = 2.3 \times 10^{-8}$; $K_a = 5.6 \times 10^{-11}$). El ion carbonato es mucho más básico ($K_b = 1.8 \times 10^{-4}$).

Los principales minerales de carbonato son la calcita ($CaCO_3$), la magnesita ($MgCO_3$), la dolomita [$MgCa(CO_3)_2$] y la siderita ($FeCO_3$). La calcita es el principal mineral en la piedra caliza y es el constituyente más importante del mármol, el yeso, las perlas, los arrecifes de coral y las conchas de animales marinos como almejas y ostras. Aunque el $CaCO_3$ es poco soluble en agua pura, se disuelve con facilidad en disoluciones ácidas con desprendimiento de CO_2:

$$CaCO_3(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + H_2O(l) + CO_2(g) \qquad [22.68]$$

Debido a que el agua con CO_2 es un poco ácida (ecuación 22.67), el $CaCO_3$ se disuelve lentamente en este medio:

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\,HCO_3^-(ac) \qquad [22.69]$$

Esta reacción ocurre cuando las aguas de la superficie llegan a las subterráneas a través de los depósitos de piedra caliza. Es la principal vía por la que el Ca^{2+} llega al agua subterránea, produciendo "agua dura". Si el depósito de piedra caliza se encuentra a una profundidad suficiente, la disolución de la piedra caliza produce una caverna.

Una de las reacciones más importantes del $CaCO_3$ es su descomposición en CaO y CO_2 a temperaturas elevadas (ecuación 22.63). En Estados Unidos se producen al año cerca de 2×10^{10} kg (20 millones de toneladas) de óxido de calcio, conocido como cal viva o cal anhidra. Como el óxido de calcio reacciona con agua para formar $Ca(OH)_2$, es una base comercial importante. También es importante en la fabricación de argamasa, que es una mezcla de arena, agua y CaO, empleada en la construcción para pegar ladrillos, bloques o rocas. El óxido de calcio reacciona con agua y CO_2 para formar $CaCO_3$, el cual aglutina la arena en la argamasa.

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) \qquad [22.70]$$

$$Ca^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) + CO_2(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) \qquad [22.71]$$

Carburos

Los compuestos binarios de carbono y metales, metaloides y ciertos no metales se conocen como **carburos**. Los metales más activos forman *carburos iónicos*, y los más comunes de estos contienen el ion *acetiluro* (C_2^{2-}). Este ion es isoelectrónico con N_2, y su estructura de Lewis, $[:C\equiv C:]^{2-}$, tiene un enlace triple carbono-carbono. El carburo iónico más importante es el carburo de calcio (CaC_2), producido mediante la reducción de CaO con carbono a una temperatura elevada:

$$2\,CaO(s) + 5\,C(s) \longrightarrow 2\,CaC_2(s) + CO_2(g) \qquad [22.72]$$

El ion carburo es una base muy fuerte que reacciona con agua para formar acetileno (H—C≡C—H):

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + C_2H_2(g) \qquad [22.73]$$

El carburo de calcio es, por consiguiente, una fuente sólida conveniente de acetileno, que se utiliza en soldadura (figura 22.13).

Los *carburos intersticiales* se forman por muchos metales de transición. Los átomos de carbono ocupan espacios abiertos (intersticios) entre los átomos metálicos de manera análoga a los hidruros intersticiales (sección 22.2). En general, este proceso endurece al metal. Por ejemplo, el carburo de tungsteno es muy duro y muy resistente al calor, por lo que se emplea para fabricar herramientas de corte.

Los *carburos covalentes* están formados por boro y silicio. El carburo de silicio (SiC), conocido como Carburundum®, se utiliza como abrasivo y en las herramientas de corte. El carburo de silicio es casi tan duro como el diamante y tiene una estructura parecida a este, con átomos de Si y C alternados.

Otros compuestos inorgánicos del carbono

El cianuro de hidrógeno, HCN, es un gas extremadamente tóxico que tiene un conocido olor a almendras amargas. Se produce por la reacción de una sal de cianuro, como NaCN, con un ácido. En las disoluciones acuosas, el HCN se conoce como ácido cianhídrico. La neutralización con una base como NaOH produce sales de cianuro, las cuales se utilizan en la fabricación de diversos polímeros, incluyendo el nailon y el Orlón®. El ion CN^- forma estructuras estables con la mayoría de los metales de transición. (Sección 17.5)

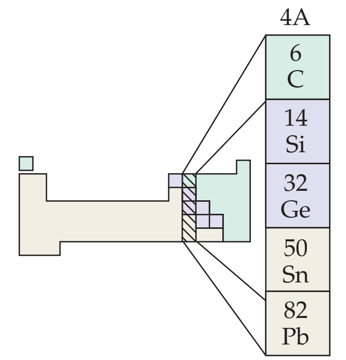
El disulfuro de carbono, CS_2, es un disolvente industrial importante para las ceras, grasas, celulosas y otras sustancias no polares. Es un líquido volátil e incoloro (pe 46.3 °C). El vapor es muy tóxico y altamente inflamable.


PIÉNSELO UN POCO

Con base en sus propiedades físicas, ¿el CS_2 tiene fuerzas intermoleculares más intensas que el CO_2? Explique.

22.10 LOS OTROS ELEMENTOS DEL GRUPO 4A: Si, Ge, Sn Y Pb

La tendencia general de un carácter no metálico hacia uno metálico al descender por una familia es muy sorprendente en el grupo 4A. El carbono es un no metal, el silicio y el germanio son metaloides, y el estaño y el plomo son metales. En esta sección se considerarán algunas características generales del grupo 4A y después se estudiará el silicio con más detalle.



Características generales de los elementos del grupo 4A

Los elementos del grupo 4A poseen la configuración electrónica de ns^2np^2 en su capa externa. Las electronegatividades de los elementos por lo general son bajas (▼ TABLA 22.8); los carburos que formalmente contienen iones C^{4-} solo se observan en el caso de algunos compuestos de carbono con metales muy activos. La formación de iones 4+ por la pérdida de electrones no se observa en ninguno de estos elementos; las energías de ionización son demasiado elevadas. Sin embargo, el estado de oxidación +2 se encuentra en la química del germanio, estaño y plomo, y es el principal estado de oxidación del plomo. La gran mayoría

TABLA 22.8 • Algunas propiedades de los elementos del grupo 4A

Propiedad	C	Si	Ge	Sn	Pb
Radio atómico (Å)	0.77	1.17	1.22	1.40	1.46
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1086	786	762	709	716
Electronegatividad	2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
Entalpía de enlaces sencillos X—X (kJ/mol)	348	226	188	151	—

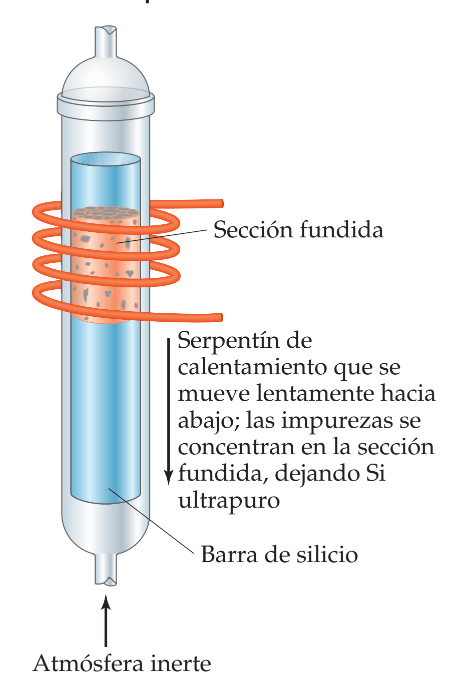
de los compuestos de los elementos del grupo 4A presentan enlaces covalentes. El carbono, excepto en ejemplos muy inusuales, forma un máximo de cuatro enlaces. Los demás miembros de la familia pueden formar más de cuatro enlaces. (Sección 8.7)

La tabla 22.8 indica que la fuerza de un enlace entre dos átomos de un elemento dado disminuye al descender en el grupo 4A. Los enlaces carbono-carbono son muy fuertes. Por lo tanto, el carbono tiene una capacidad sorprendente para formar compuestos en los que los átomos de carbono se enlazan entre sí en cadenas y anillos extendidos, lo que explica el gran número de compuestos orgánicos que existen. Otros elementos pueden formar cadenas y anillos, pero estos enlaces son mucho menos importantes en la química de estos otros elementos. Por ejemplo, la intensidad del enlace Si—Si (226 kJ/mol) es mucho menor que la intensidad del enlace Si—O (386 kJ/mol). Como resultado, la química del silicio está dominada por la formación de enlaces Si—O, y los enlaces Si—Si tienen un papel menor.



IMAGINE

¿Qué limita el intervalo de temperaturas que puede emplearse en la refinación por zonas del silicio?



▲ FIGURA 22.33 Aparato de refinación por zonas para la producción de silicio ultrapuro.

Presencia del silicio en la naturaleza y su preparación

El silicio es el segundo elemento más abundante, después del oxígeno, en la corteza terrestre. Está presente en SiO_2 y en una enorme variedad de minerales silicato. El elemento se obtiene mediante la reducción con carbono de dióxido de silicio fundido a alta temperatura:

$$SiO_2(l) + 2\,C(s) \longrightarrow Si(l) + 2\,CO(g) \qquad [22.74]$$

El silicio elemental tiene una estructura tipo diamante. El silicio cristalino es un sólido gris de apariencia metálica que funde a 1410 °C. El elemento es un semiconductor, como se vio en los capítulos 7 y 12, y se utiliza para fabricar celdas solares y transistores para chips de computadoras. Para emplearlo como semiconductor, debe ser extremadamente puro, tener impurezas de menos de 10^{-7}% (1 ppb; 1 ppb = 1 parte por cada 1000 millones). Un método de purificación es tratar al elemento con Cl_2 para formar $SiCl_4$, un líquido volátil que se purifica mediante destilación fraccionada y que después, por reducción con H_2, se vuelve a convertir en silicio elemental:

$$SiCl_4(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4\,HCl(g) \qquad [22.75]$$

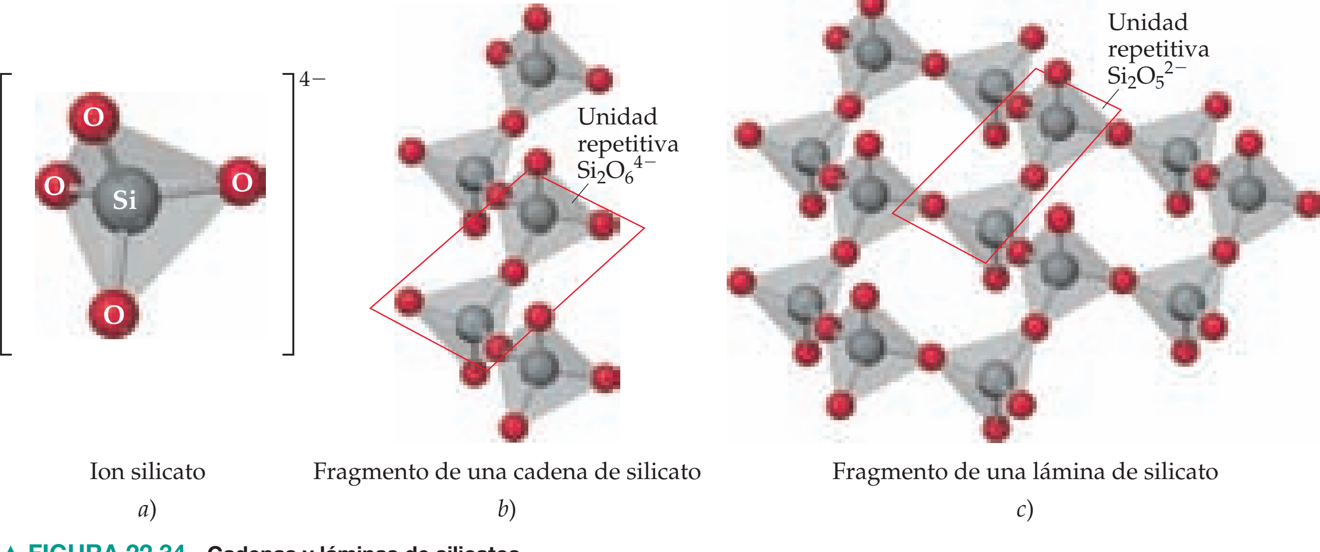
El proceso conocido como *refinación por zonas* permite purificar aún más al elemento (◄ **FIGURA 22.33**). Se pasa lentamente un serpentín caliente a lo largo de una barra de silicio, fundiéndose una banda estrecha del elemento. Conforme el área fundida recorre poco a poco la longitud de la barra, las impurezas se concentran en la región fundida, siguiéndola hacia el extremo de la barra. La parte superior purificada de la barra cristalizada es silicio puro a 99.999999999%.

Silicatos

El dióxido de silicio y otros compuestos que contienen silicio y oxígeno representan casi 90% de la corteza terrestre. En los **silicatos,** un átomo de silicio está rodeado por cuatro átomos de oxígeno y el silicio se encuentra en su estado de oxidación más común, +4. El ion ortosilicato, SiO_4^{4-}, se encuentra en muy pocos minerales silicato, pero se considera el "bloque de construcción" para muchas estructuras minerales. Como se muestra en la ► **FIGURA 22.34**, los tetraedros adyacentes están unidos entre sí por un átomo de oxígeno común. Dos tetraedros unidos de esta manera originan el ion *disilicato*, que contiene dos átomos de Si y siete de O. En todos los silicatos, el silicio y el oxígeno se encuentran en los estados de oxidación +4 y −2, respectivamente, así que la carga general de cualquier ion silicato debe ser consistente con estos estados de oxidación. Entonces, la carga del Si_2O_7 es $(2)(+4) + (7)(-2) = -6$; se trata del ion $Si_2O_7^{6-}$.

En la mayoría de los minerales silicato, los tetraedros se unen para formar cadenas, láminas o estructuras tridimensionales. Por ejemplo, se pueden conectar dos vértices de cada tetraedro con otros dos tetraedros para generar una cadena infinita con una columna vertebral tipo ···O—Si—O—Si···. Como se muestra en la figura 22.34*b*), esta cadena se puede visualizar como unidades repetidas del ion $Si_2O_6^{4-}$ o, en términos de su fórmula más sencilla, SiO_3^{2-}. El mineral *enstatita* ($MgSiO_3$) consiste en filas de cadenas de silicato de una sola fibra con iones Mg^{2+} entre las fibras para balancear la carga.

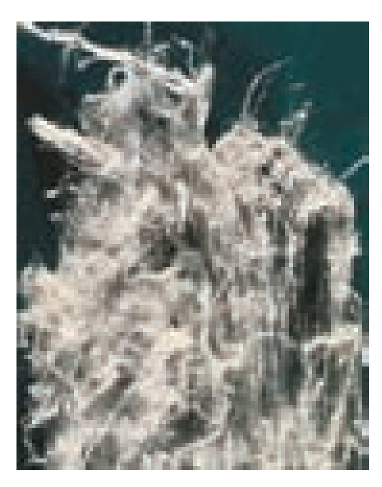
En la figura 22.34*c*) cada tetraedro de silicato está enlazado con otros tres, formando una estructura laminar infinita. La fórmula más sencilla de esta lámina infinita es $Si_2O_5^{2-}$. El mineral *talco* tiene la fórmula $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ y se basa en esta estructura laminar. Los iones Mg^{2+} y OH^- se encuentran entre las láminas de silicato. La sensación resbaladiza del talco se debe a que las láminas de silicato se deslizan relativamente entre sí.



▲ **FIGURA 22.34 Cadenas y láminas de silicatos.**

Muchos minerales están basados en silicatos y son útiles como arcillas, cerámicas y otros materiales. Sin embargo, algunos tienen efectos nocivos para la salud humana; el *asbesto* el ejemplo más conocido, un término general que se aplica a un grupo de minerales fibrosos de silicato. La estructura de estos minerales es de cadenas de tetraedros de silicato o láminas formadas en rollos. El resultado es que los minerales tienen un carácter fibroso (▶ **FIGURA 22.35**). Los minerales de asbesto se han utilizado mucho como aislantes térmicos, especialmente en aplicaciones de alta temperatura, debido a la gran estabilidad química de la estructura silicato. Además, las fibras pueden tejerse para fabricar ropa de asbesto, la cual se utiliza en cortinas a prueba de fuego y otras aplicaciones. Sin embargo, la estructura fibrosa de los minerales de asbesto representa un riesgo para la salud porque las diminutas fibras de asbesto penetran con facilidad en los tejidos blandos, como los pulmones, donde ocasionan diversas enfermedades, incluyendo el cáncer. Por ello, su uso como material de construcción común se ha descontinuado.

Cuando los cuatro vértices de cada tetraedro de SiO_4 están enlazados a otros tetraedros, la estructura se amplía a tres dimensiones. Este enlazamiento de los tetraedros forma el cuarzo (SiO_2). El cuarzo es más duro que los silicatos de tipo fibroso o laminar, debido a que la estructura está fija en un arreglo tridimensional parecido al del diamante. ∞ (Sección 12.7)



▲ **FIGURA 22.35 Asbesto en serpentina.**

EJERCICIO RESUELTO 22.9 Cómo determinar una fórmula empírica

El mineral *crisotilo* es un mineral de asbesto no carcinógeno que se basa en la estructura laminar de la figura 22.34*c*). Además del tetraedro de silicato, el mineral contiene iones Mg^{2+} y OH^-. Un análisis del mineral muestra que hay 1.5 átomos de Mg por átomo de Si. ¿Cuál es la fórmula empírica del crisotilo?

SOLUCIÓN

Análisis Se describe un mineral que tiene una estructura laminar de silicato con iones Mg^{2+} y OH^- para balancear la carga, y 1.5 átomos de Mg por cada átomo de Si. Se pide escribir la fórmula empírica del mineral.

Estrategia Como se muestra en la figura 22.34*c*), la estructura laminar del silicato está basada en el ion $Si_2O_5^{2-}$. Primero se añade Mg^{2+} para dar la razón adecuada Mg:Si. Después se adicionan iones OH^- para obtener un compuesto neutro.

Solución La observación de que la razón Mg:Si es igual a 1.5 es consistente con tres iones Mg^{2+} por ion $Si_2O_5^{2-}$. La adición de tres iones Mg^{2+} formaría $Mg_3(Si_2O_5)^{4+}$. Para lograr un balance de carga en el mineral, debe haber cuatro iones OH^- por cada ion $Si_2O_5^{2-}$. Así, la fórmula del crisotilo es $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$. Debido a que esto no puede reducirse a una fórmula más sencilla, esta es la fórmula empírica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El ion ciclosilicato consiste en tres tetraedros de silicato enlazados en un anillo. El ion contiene tres átomos de Si y nueve de O. ¿Cuál es la carga general del ion?

Respuesta: 6−

Vidrio

El cuarzo se funde aproximadamente a 1600 °C, formando un líquido pegajoso. Durante la fusión se rompen muchos enlaces silicio-oxígeno. Cuando el líquido se enfría rápido, los enlaces silicio-oxígeno vuelven a formarse antes de que los átomos hayan podido acomodarse en una forma regular. Como resultado se obtiene un sólido amorfo, conocido como vidrio de cuarzo o vidrio de sílice. Es posible agregar muchas sustancias diferentes a SiO_2 para conseguir que se funda a una temperatura baja. El **vidrio** común utilizado en ventanas y botellas, conocido como vidrio de soda-cal, contiene CaO y Na_2O, además del SiO_2 de la arena. El CaO y el Na_2O se producen por el calentamiento de dos productos químicos económicos, piedra caliza ($CaCO_3$) y carbonato de sodio (Na_2CO_3), los cuales se descomponen a temperaturas elevadas:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad [22.76]$$

$$Na_2CO_3(s) \longrightarrow Na_2O(s) + CO_2(g) \qquad [22.77]$$

Es factible agregar otras sustancias al vidrio de soda-cal para darle color o cambiar sus propiedades de distintas maneras. Por ejemplo, la adición de CoO produce el color azul intenso del "vidrio de cobalto". La sustitución de Na_2O por K_2O da como resultado un vidrio más duro que tiene un punto de fusión más elevado. Al reemplazar CaO por PbO resulta un vidrio de "cristal de plomo" más denso, con un índice de refracción más alto. El cristal de plomo se utiliza en la cristalería para decoración; el índice de refracción más elevado le da una apariencia particularmente brillante. La adición de óxidos no metálicos, como B_2O_3 y P_4o_{10}, los cuales forman estructuras de red relacionadas con los silicatos, también cambia las propiedades del vidrio. La adición de B_2O_3 genera un vidrio "boro-silicato" con un punto de fusión más elevado y una mayor capacidad para soportar cambios de temperatura. Estos vidrios, que se venden comercialmente con marcas como Pyrex® y Kimax®, se utilizan cuando la resistencia al choque térmico es importante, como en el material de vidrio para laboratorio o en las cafeteras.

Silicones

Los silicones consisten en cadenas O—Si—O, en las cuales las posiciones de enlace restantes de cada silicio están ocupadas por grupos orgánicos como el CH_3:

H_3C CH_3 H_3C CH_3 H_3C CH_3

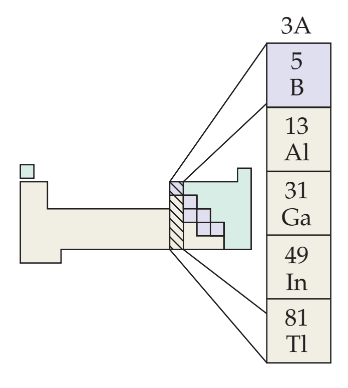
. . . O Si O Si O Si O . . .

De acuerdo con la longitud de la cadena y el grado de entrecruzamiento entre las cadenas, los silicones pueden ser aceites o materiales tipo caucho. Los silicones no son tóxicos y tienen buena estabilidad ante el calor, la luz, el oxígeno y el agua. Se utilizan de manera comercial en una gran variedad de productos, incluyendo los lubricantes, ceras para automóviles, selladores y juntas. También se emplean para telas a prueba de agua. Cuando se aplican a una tela, los átomos de oxígeno forman enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas sobre la superficie de la tela. Los grupos orgánicos hidrofóbicos (repelentes al agua) del silicón quedan orientados en dirección contraria a la superficie, como una barrera.

PIÉNSELO UN POCO

Distinga entre las sustancias silicio, sílice y silicón.

22.11 BORO

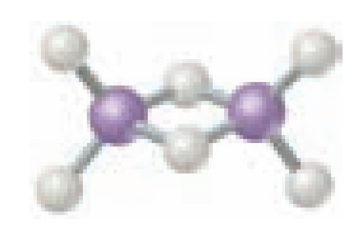


El boro es el único elemento del grupo 3A que se puede considerar no metálico, por lo que es nuestro elemento final en este capítulo. El elemento tiene una estructura de red extendida con un punto de fusión (2300 °C) que es intermedio entre los puntos de fusión del carbono (3550 °C) y del silicio (1410 °C). La configuración electrónica del boro es $[He]2s^22p^1$.

En la familia de compuestos llamados **boranos**, las moléculas solo contienen boro e hidrógeno. El borano más sencillo es el BH_3. Esta molécula solo contiene seis electrones de valencia y, por lo tanto, es una excepción a la regla del octeto. Como resultado, el BH_3 reacciona consigo mismo para formar *diborano* (B_2H_6). Esta reacción se puede considerar ácido-base de Lewis, en la cual un par de electrones de enlace B—H de cada molécula de BH_3 se dona a la otra. Así, el diborano es una molécula inusual en la que los átomos de hidrógeno forman un puente entre los dos átomos de B (▶ **FIGURA 22.36**). Estos hidrógenos, llamados *hidrógenos de puenteo*, exhiben una interesante reactividad química, que se estudia en cursos más avanzados de química.

Al compartir los átomos de hidrógeno entre los dos átomos de boro, se compensa hasta cierto punto la deficiencia de electrones de valencia alrededor de cada átomo de boro. No obstante, el diborano es una molécula extremadamente reactiva, que se inflama espontáneamente en aire en una reacción altamente exotérmica:

$$B_2H_6(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3\,H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = -2030\text{ kJ} \qquad [22.78]$$



▲ **FIGURA 22.36 Estructura del diborano (B_2H_6).**

El boro y el hidrógeno forman una serie de aniones llamados *aniones borano*. Las sales del ion borohidruro (BH_4^-) se utilizan mucho como agentes reductores. Por ejemplo, el borohidruro de sodio ($NaBH_4$) es un agente reductor que se emplea comúnmente con ciertos compuestos orgánicos.



PIÉNSELO UN POCO

Recuerde que el ion hidruro es H^-. ¿Cuál es el estado de oxidación del boro en borohidruro de sodio?

El único óxido de boro importante es el óxido bórico (B_2O_3). Esta sustancia es el anhídrido del ácido bórico, que podemos escribir como H_3BO_3 o $B(OH)_3$. El ácido bórico es tan débil ($K_a = 5.8 \times 10^{-10}$) que las disoluciones de H_3BO_3 se utilizan para lavado de ojos. Después de calentarlo, el ácido bórico pierde agua mediante una reacción de condensación similar a la descrita en la sección 22.8 para el fósforo:

$$4\,H_3BO_3(s) \longrightarrow H_2B_4O_7(s) + 5\,H_2O(g) \qquad [22.79]$$

El ácido diprótico $H_2B_4O_7$ se conoce como ácido tetrabórico. La sal de sodio hidratada, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$, llamada bórax, se encuentra en depósitos de lagos secos en California y también se prepara fácilmente a partir de otros minerales de borato. Las disoluciones de bórax son alcalinas, y la sustancia se utiliza en varios productos de lavandería y limpieza.

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO **Conjunción de conceptos**

El compuesto interhalógeno BrF_3 es un líquido volátil de color amarillo pálido. El compuesto presenta una conductividad eléctrica apreciable debido a la autoionización ("disolv" se refiere al BrF_3 como el disolvente):

$$2\,BrF_3(l) \rightleftharpoons BrF_2^+(disolv) + BrF_4^-(disolv)$$

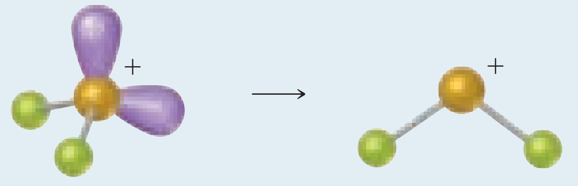
a) ¿Cuáles son las estructuras moleculares de los iones BrF_2^+ y BrF_4^-? ***b***) La conductividad eléctrica del BrF_3 disminuye cuando aumenta la temperatura. ¿La autoionización es un proceso exotérmico o endotérmico? ***c***) Una característica química del BrF_3 es que actúa como un ácido de Lewis frente a iones fluoruro. ¿Qué se espera que ocurra cuando se disuelve KBr en BrF_3?

SOLUCIÓN

a) El ion BrF_2^+ tiene un total de 7 + 2(7) – 1 = 20 electrones en la capa de valencia. La estructura de Lewis para el ion es

$$\left[:\ddot{\underset{..}{F}}-\ddot{\underset{..}{Br}}-\ddot{\underset{..}{F}}:\right]^+$$

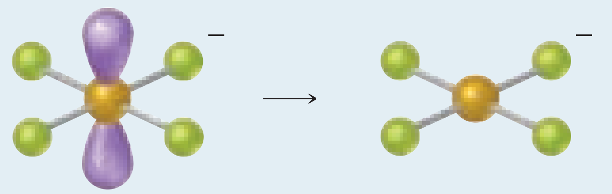
Como hay cuatro dominios electrónicos alrededor del átomo central Br, la geometría de dominios electrónicos resultante es tetraédrica. (Sección 9.2) Debido a que los pares de electrones de enlace ocupan dos de estos dominios, la geometría molecular es no lineal:



El ion BrF_4^- tiene un total de $7 + 4(7) + 1 = 36$ electrones, lo que implica la estructura de Lewis

$$\left[BrF_4 \right]^-$$

Debido a que en este ion hay seis dominios electrónicos alrededor del átomo central Br, la geometría es octaédrica. Los dos pares de electrones no enlazantes se ubican en posiciones opuestas en el octaedro, lo que genera una geometría molecular cuadrada plana:



***b*)** La observación de que la conductividad disminuye conforme aumenta la temperatura indica que a temperatura más elevada hay menos iones presentes en la disolución. Así, un incremento en la temperatura ocasiona que el equilibrio se desplace hacia la izquierda. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, este desplazamiento indica que la reacción es exotérmica cuando avanza de izquierda a derecha. (Sección 15.7)

***c*)** Un ácido de Lewis es un receptor de pares de electrones. (Sección 16.11) El ion fluoruro tiene cuatro pares de electrones en su capa de valencia y puede actuar como una base de Lewis (un donador de pares de electrones). Entonces, podemos imaginar que ocurre la siguiente reacción:

$$:\ddot{F}:^- + BrF_3 \longrightarrow \left[BrF_4 \right]^-$$

$$F^- \ + \ BrF_3 \longrightarrow BrF_4^-$$

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 22.1 La tabla periódica es útil para organizar y recordar la química descriptiva de los elementos. Entre los elementos de un grupo dado, el tamaño aumenta conforme crece el número atómico, en tanto que la electronegatividad y la energía de ionización disminuyen. El carácter no metálico se asemeja a la electronegatividad, de modo que los elementos con mayor carácter no metálico se encuentran en la parte superior derecha de la tabla periódica.

Entre los elementos no metálicos, el primer miembro de cada grupo difiere de manera notable de los otros; forma un máximo de cuatro enlaces con otros átomos y exhibe una mayor tendencia a formar enlaces π que los elementos más pesados en su grupo.

Debido a que O_2 y H_2O son abundantes en nuestro mundo, aquí nos enfocaremos en dos tipos de reacciones importantes y generales cuando se explican los no metales: la oxidación por O_2 y las reacciones de transferencia de protones que implican H_2O o disoluciones acuosas.

SECCIÓN 22.2 El hidrógeno tiene tres isótopos: **protio** (^1_1H), **deuterio** (^2_1H) y **tritio** (^3_1H). El hidrógeno no es un miembro de algún grupo periódico en particular, aunque por lo general se coloca arriba del litio. El átomo de hidrógeno puede perder un electrón y formar H^+, o ganar uno para formar H^- (el ion hidruro). Debido a que el enlace H—H es relativamente fuerte, el H_2 casi no reacciona a menos que sea activado por calor o mediante un catalizador. El hidrógeno forma un enlace muy fuerte con el oxígeno, de manera que las reacciones de H_2 con compuestos que contienen oxígeno por lo general originan la formación de H_2O. Como los enlaces de CO y CO_2 son aún más fuertes que el enlace O—H, la reacción de H_2O con carbono o ciertos compuestos orgánicos conduce a la formación de H_2. El ion $H^+(ac)$ es capaz de oxidar muchos metales, formando $H_2(g)$. La electrólisis del agua también forma $H_2(g)$.

Los compuestos binarios del hidrógeno son de tres tipos generales: **hidruros iónicos** (formados por metales activos), **hidruros metálicos**

(formados por metales de transición) e **hidruros moleculares** (formados por no metales). Los hidruros iónicos contienen al ion H^-; debido a que este ion es extremadamente básico, los hidruros iónicos reaccionan con H_2O para formar H_2 y OH^-.

SECCIONES 22.3 Y 22.4 Los gases nobles (grupo 8A) presentan una reactividad química muy limitada debido a la estabilidad excepcional de sus configuraciones electrónicas. Los fluoruros y óxidos de xenón y el KrF_2 son los compuestos mejor establecidos de los gases nobles.

Los halógenos (grupo 7A) se presentan como moléculas diatómicas. Todos, excepto el flúor, exhiben estados de oxidación que varían de -1 a $+7$. El flúor es el elemento más electronegativo, de manera que está restringido a los estados de oxidación 0 y -1. El poder oxidante de un elemento en particular (la tendencia para formar el estado de oxidación -1) disminuye al descender por el grupo. Los halogenuros de hidrógeno se encuentran entre los compuestos más útiles de tales elementos; estos gases se disuelven en agua para formar ácidos halohídricos, como el HCl(*ac*). El ácido fluorhídrico reacciona con **sílice**. Los **interhalógenos** son compuestos formados entre dos elementos halógenos diferentes. El cloro, el bromo y el yodo forman una serie de oxiácidos, en los cuales el átomo de halógeno se encuentra en un estado de oxidación positivo. Estos compuestos y sus oxianiones asociados son fuertes agentes oxidantes.

SECCIONES 22.5 Y 22.6 El oxígeno tiene dos alótropos, O_2 y O_3 (ozono). El ozono es inestable comparado con el O_2, y es un agente oxidante más fuerte que este. La mayoría de las reacciones de O_2 forman óxidos, compuestos en los cuales el oxígeno se encuentra en el estado de oxidación -2. Por lo general, los óxidos de los no metales solubles producen disoluciones acuosas ácidas; se les llama **anhídridos ácidos** u **óxidos ácidos**. Por el contrario, los óxidos metálicos solubles producen disoluciones básicas y se llaman **anhídridos básicos** u **óxidos básicos**. Muchos óxidos metálicos que no son solubles en agua se disuelven en ácido, acompañados por la formación de H_2O. Los peróxidos contienen enlaces O—O y el oxígeno se encuentra en un estado de oxidación -1. Los peróxidos son inestables y se descomponen en O_2 y óxidos. En dichas reacciones los peróxidos se oxidan y se reducen simultáneamente, un proceso llamado **desproporción**. Los superóxidos contienen el ion O_2^- en el cual el oxígeno se encuentra en un estado de oxidación $-\frac{1}{2}$.

El azufre es el más importante de los demás elementos del grupo 6A. Tiene varias formas alotrópicas; la más estable a temperatura ambiente consiste en anillos S_8. El azufre forma dos óxidos, SO_2 y SO_3, y ambos son importantes contaminantes ambientales. El trióxido de azufre es el anhídrido del ácido sulfúrico, el compuesto de azufre más importante y el más producido en la química industrial. El ácido sulfúrico es un ácido fuerte y un buen agente deshidratante. El azufre forma además varios oxianiones, como los iones SO_3^{2-} (sulfito), SO_4^{2-} (sulfato) y $S_2O_3^{2-}$ (tiosulfato). El azufre se encuentra, como sulfuro, combinado con muchos metales, donde el azufre tiene un estado de oxidación -2. Con frecuencia estos compuestos reaccionan con ácidos para formar sulfuro de hidrógeno (H_2S), que tiene un olor a huevo podrido.

SECCIONES 22.7 Y 22.8 El nitrógeno se encuentra en la atmósfera como moléculas de N_2. El nitrógeno molecular es químicamente muy estable debido al fuerte enlace N≡N. El nitrógeno molecular se puede convertir en amoniaco mediante el proceso Haber. Una vez que el amoniaco se produce, se puede convertir en un gran número de compuestos que exhiben estados de oxidación de nitrógeno que van de -3 a $+5$. La conversión industrial más importante del amoniaco es el **proceso Ostwald**, en el cual el amoniaco se oxida a ácido nítrico (HNO_3). El nitrógeno tiene tres óxidos importantes: óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2). El ácido nitroso (HNO_2) es un ácido débil, su base conjugada es el ion nitrito (NO_2^-). Otro compuesto importante del nitrógeno es la hidracina (N_2H_4).

El fósforo es el más importante de los elementos restantes del grupo 5A. Se presenta en la naturaleza en los minerales fosfato. El fósforo tiene varios alótropos, como el fósforo blanco, que consiste en un tetraedro de P_4. En la reacción con los halógenos, el fósforo forma trihalogenuros PX_3 y pentahalogenuros PX_5. Estos compuestos experimentan hidrólisis para producir un oxiácido de fósforo y HX. El fósforo forma dos óxidos, P_4O_6 y P_4O_{10}. Sus ácidos correspondientes, el ácido fosforoso y el ácido fosfórico, experimentan reacciones de condensación al calentarse. Los compuestos de fósforo son importantes en bioquímica y como fertilizantes.

SECCIONES 22.9 Y 22.10 Entre los alótropos del carbono se encuentran el diamante, el grafito, los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno. Las formas amorfas del grafito incluyen el **carbón vegetal** y el **negro de carbono**. El carbono forma dos óxidos comunes, CO y CO_2. Las disoluciones acuosas de CO_2 producen el ácido carbónico (H_2CO_3), que es un ácido diprótico débil y da origen a las sales de bicarbonato y carbonato. Los compuestos binarios del carbono se llaman **carburos**. Los carburos pueden ser iónicos, intersticiales o covalentes. El carburo de calcio (CaC_2) contiene el ion acetiluro (C_2^{2-}) fuertemente básico, que reacciona con agua para formar acetileno. Otros importantes compuestos inorgánicos del carbono incluyen al cianuro de hidrógeno (HCN) y al disulfuro de carbono (CS_2).

Los demás elementos del grupo 4A muestran una gran diversidad en sus propiedades físicas y químicas. El silicio, el segundo elemento más abundante, es un semiconductor. Reacciona con Cl_2 para formar $SiCl_4$, Si—O líquido a temperatura ambiente, y esta reacción se utiliza para ayudar a purificar el silicio a partir de sus minerales nativos. El silicio forma enlaces fuertes y, por tanto, se presenta en diversos minerales silicato. La sílice es SiO_2; los **silicatos** constan de tetraedros de SiO_4, enlazados entre ellos por sus vértices para formar cadenas, láminas o estructuras tridimensionales. El silicato tridimensional más común es el cuarzo (SiO_2). El **vidrio** es una forma amorfa (no cristalina) de SiO_2. Los silicones contienen cadenas O—Si—O con grupos orgánicos unidos a átomos de Si. Al igual que el silicio, el germanio es un metaloide; el estaño y el plomo son metálicos.

SECCIÓN 22.11 El boro es el único elemento del grupo 3A que es un no metal. Forma una variedad de compuestos con el hidrógeno llamados hidruros de boro, o **boranos**. El diborano (B_2H_6) tiene una estructura inusual con dos átomos de hidrógeno que actúan como puente entre los dos átomos de boro. Los boranos reaccionan con oxígeno para formar óxido bórico (B_2O_3), en el que el boro tiene un estado de oxidación $+3$. El óxido bórico es el anhídrido del ácido bórico (H_3BO_3). El ácido bórico puede generar fácilmente reacciones de condensación.

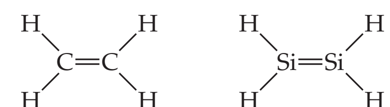
HABILIDADES CLAVE

- Utilizar las tendencias periódicas para explicar las diferencias básicas entre los elementos de un grupo o un periodo. (Sección 22.1)
- Explicar las formas en las que el primer elemento de un grupo difiere de los elementos siguientes en el grupo. (Sección 22.1)
- Determinar las configuraciones electrónicas, los números de oxidación y las formas moleculares de elementos y compuestos. (Secciones 22.2 a 22.11)
- Conocer las fuentes de los no metales comunes, la manera de obtenerlos y cómo se utilizan. (Secciones 22.2 a 22.11)
- Comprender cómo los ácidos fosfórico y fosforoso experimentan reacciones de condensación. (Sección 22.8)
- Explicar cómo los enlaces y las estructuras de los silicatos se relacionan con sus fórmulas y propiedades químicas. (Sección 22.10)

EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

22.1 ***a*)** Una de estas estructuras es un compuesto estable; el otro no lo es. Identifique el compuesto estable y explique por qué es estable. Explique por qué el otro compuesto no es estable. ***b*)** ¿Cuál es la geometría alrededor de los átomos centrales del compuesto estable? [Sección 22.1]



22.2 ***a*)** Identifique el *tipo* de reacción química que representa el siguiente diagrama. ***b*)** Coloque las cargas apropiadas sobre las especies químicas en ambos lados de la ecuación. ***c*)** Escriba la ecuación química para la reacción. [Sección 22.1]

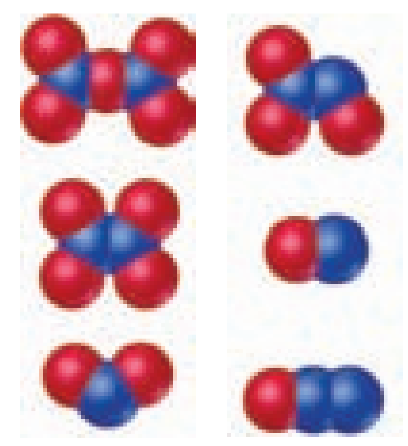


22.3 ¿Cuál de las siguientes especies (podría haber más de una) es más susceptible de tener la estructura que se muestra aquí: ***a*)** XeF_4, ***b*)** BrF_4^+, ***c*)** SiF_4, ***d*)** $TeCl_4$, ***e*)** $HClO_4$? (Los colores no reflejan identidades atómicas). [Secciones 22.3, 22.4, 22.6 y 22.10]

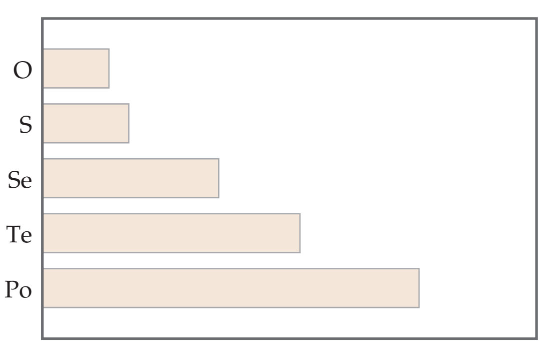


22.4 Se tienen dos botellas de vidrio, una contiene oxígeno y la otra está llena de ozono. ¿Cómo se podría determinar cuál es cuál? [Sección 22.5]

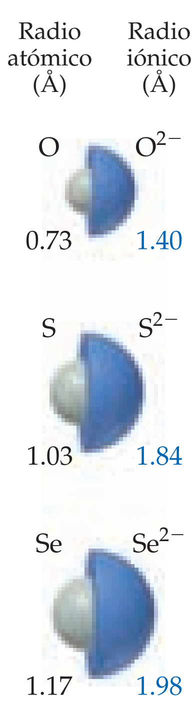
22.5 Escriba la fórmula molecular y la estructura de Lewis para cada uno de los siguientes óxidos de nitrógeno: [Sección 22.7]



22.6 ¿Qué propiedad de los elementos del grupo 6A podría ser la que aparece representada en la gráfica que aquí se muestra? ***a*)** Electronegatividad, ***b*)** primera energía de ionización, ***c*)** densidad, ***d*)** entalpía del enlace sencillo X—X, ***e*)** afinidad electrónica. Explique su respuesta. [Secciones 22.5 y 22.6]



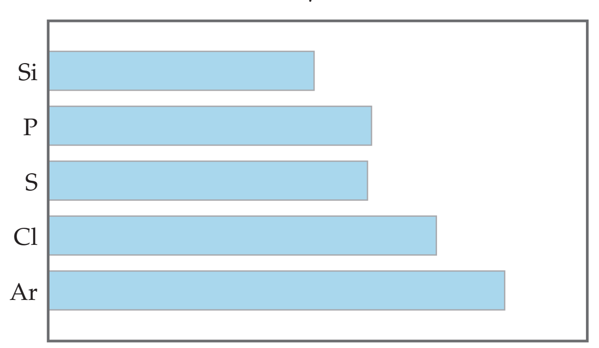
22.7 Los radios atómicos y iónicos de los primeros tres elementos del grupo 6A son



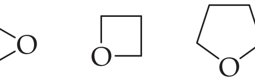
***a*)** Explique por qué el radio atómico aumenta al desplazarnos hacia abajo en el grupo. ***b*)** Explique por qué los radios iónicos son mayores que los radios atómicos. ***c*)** ¿Cuál de los tres aniones esperaría que fuera la base más fuerte en agua? Explique. [Secciones 22.5 y 22.6]

22.8 ¿Qué propiedad de los elementos no metálicos del tercer periodo está representada en la gráfica que se muestra a continuación? ***a*)** Primera energía de ionización, ***b*)** radio atómico, ***c*)** electronegatividad, ***d*)** punto de fusión, ***e*)** entalpía del enlace sencillo X—X? Explique tanto su elección como el mo-

tivo por el cual las demás opciones serían incorrectas. [Secciones 22.3, 22.4, 22.6, 22.8 y 22.10]



22.9 ¿Cuál de los siguientes compuestos se esperaría que fuera, en general, el más reactivo y por qué? [Sección 22.8]



22.10 ***a)*** Represente las estructuras de Lewis para al menos cuatro especies que tengan la fórmula general:

$$[:X\equiv Y:]^n$$

donde X y Y pueden ser iguales o diferentes, y n puede tener cualquier valor de +1 a −2. ***b)*** ¿Cuál de los compuestos tiene más probabilidad de ser la base de Brønsted-Lowry más fuerte? Explique. [Secciones 22.1, 22.7 y 22.9]

TENDENCIAS PERIÓDICAS Y REACCIONES QUÍMICAS (sección 22.1)

22.11 Identifique cada uno de los siguientes elementos como metal, no metal o metaloide: ***a)*** fósforo, ***b)*** estroncio, ***c)*** manganeso, ***d)*** selenio, ***e)*** sodio, ***f)*** kriptón.

22.12 Identifique cada uno de los siguientes elementos como metal, no metal o metaloide: ***a)*** galio, ***b)*** molibdeno, ***c)*** telurio, ***d)*** arsénico, ***e)*** xenón, ***f)*** rutenio.

22.13 Considere los elementos O, Ba, Co, Be, Br y Se. A partir de esta lista seleccione el elemento que ***a)*** es el más electronegativo, ***b)*** exhibe un estado de oxidación máximo de +7, ***c)*** pierde un electrón con más facilidad, ***d)*** forma enlaces π con más facilidad, ***e)*** es un metal de transición, ***f)*** es un líquido a temperatura y presión ambiente.

22.14 Considere los elementos Li, K, Cl, C, Ne y Ar. A partir de esta lista seleccione el elemento que ***a)*** es más electronegativo, ***b)*** tiene el mayor carácter metálico, ***c)*** forma un ion positivo con más facilidad, ***d)*** tiene el radio atómico más pequeño, ***e)*** forma enlaces π con mayor facilidad, ***f)*** tiene múltiples alótropos.

22.15 Explique las siguientes observaciones: ***a)*** El fluoruro más grande, formado con el nitrógeno, es NF_3, mientras que el fósforo forma fácilmente PF_5. ***b)*** Aunque CO es un compuesto muy conocido, SiO no existe en condiciones ordinarias. ***c)*** AsH_3 es un agente reductor más fuerte que NH_3.

22.16 Explique las siguientes observaciones: ***a)*** HNO_3 es un agente oxidante más fuerte que H_3PO_4. ***b)*** El silicio puede formar un ion con seis átomos de flúor, SiF_6^{2-}, mientras que el carbono es capaz de enlazarse con un máximo de cuatro, CF_4. ***c)*** Existen tres compuestos formados por carbono e hidrógeno que contienen dos átomos de carbono cada uno (C_2H_2, C_2H_4 y C_2H_6), mientras que el silicio forma solo un compuesto análogo (Si_2H_6).

22.17 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:
a) $NaOCH_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
b) $CuO(s) + HNO_3(ac) \longrightarrow$
c) $WO_3(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta}$
d) $NH_2OH(l) + O_2(g) \longrightarrow$
e) $Al_4C_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

22.18 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:
a) $Mg_3N_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
b) $C_3H_7OH(l) + O_2(g) \longrightarrow$
c) $MnO_2(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta}$
d) $AlP(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
e) $Na_2S(s) + HCl(ac) \longrightarrow$

EL HIDRÓGENO, LOS GASES NOBLES Y LOS HALÓGENOS (secciones 22.2, 22.3, 22.4)

22.19 ***a)*** Escriba los nombres y los símbolos químicos de los tres isótopos del hidrógeno. ***b)*** Mencione los isótopos en orden decreciente de abundancia natural. ***c)*** ¿Cuál isótopo del hidrógeno es radiactivo? ***d)*** Escriba la ecuación nuclear para la desintegración radiactiva de este isótopo.

22.20 ¿Las propiedades físicas del H_2O son diferentes de las correspondientes al D_2O? Explique.

22.21 Mencione una razón por la cual el hidrógeno se podría colocar junto con los elementos del grupo 1A de la tabla periódica.

22.22 ¿Qué tiene en común el hidrógeno con los halógenos? Explique.

22.23 Escriba la ecuación balanceada para la preparación de H_2 mediante ***a)*** Mg y un ácido, ***b)*** carbono y vapor de agua, ***c)*** metano y vapor de agua.

22.24 Mencione ***a)*** tres medios comerciales para producir H_2, ***b)*** tres usos industriales del H_2.

22.25 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:
a) $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
b) $Fe(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow$
c) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow$
d) $Na(l) + H_2(g) \longrightarrow$
e) $PbO(s) + H_2(g) \longrightarrow$

22.26 Escriba las ecuaciones balanceadas para cada una de las siguientes reacciones (algunas son análogas a las reacciones que aparecen en el capítulo). ***a)*** El aluminio metálico reacciona con ácido para formar hidrógeno gaseoso. ***b)*** El vapor de agua reacciona con magnesio metálico para obtener óxido de magnesio e hidrógeno. ***c)*** El óxido de manganeso(IV) se reduce a óxido de manganeso(II) mediante hidrógeno gaseoso. ***d)*** El hidruro de calcio reacciona con agua para generar hidrógeno gaseoso.

22.27 Identifique los siguientes hidruros como iónicos, metálicos o moleculares: ***a)*** BaH_2, ***b)*** H_2Te, ***c)*** $TiH_{1.7}$.

22.28 Identifique los siguientes hidruros como iónicos, metálicos o moleculares: ***a***) B_2H_6, ***b***) RbH, ***c***) $Th_4H_{1.5}$.

22.29 Describa dos características del hidrógeno que lo hagan favorable para utilizarlo como una fuente general de energía en vehículos.

22.30 Una celda de combustible H_2/O_2 convierte hidrógeno y oxígeno elementales en agua, produciendo, teóricamente, 1.23 V de energía. ¿Cuál es la manera más sustentable de obtener hidrógeno para hacer funcionar un gran número de celdas de combustible? Explique.

22.31 ¿Por qué el xenón forma compuestos estables con el flúor, mientras que el argón no lo hace?

22.32 Un amigo le informa que el "neón" en los letreros de neón es un compuesto de neón y aluminio. ¿Está en lo correcto su amigo? Explique.

22.33 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del halógeno o del átomo de gas noble en cada caso: ***a***) hipobromito de calcio, ***b***) ácido brómico, ***c***) trióxido de xenón, ***d***) ion perclorato, ***e***) ácido yodoso, ***f***) pentafluoruro de yodo.

22.34 Escriba la fórmula química para cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del halógeno o del átomo de gas noble en cada uno: ***a***) ion clorato, ***b***) ácido yodhídrico, ***c***) tricloruro de yodo, ***d***) hipoclorito de sodio, ***e***) ácido perclórico, ***f***) tetrafluoruro de xenón.

22.35 Identifique los siguientes compuestos y asigne estados de oxidación a los halógenos en ellos: ***a***) $Fe(ClO_3)_3$, ***b***) $HClO_2$, ***c***) XeF_6, ***d***) BrF_5, ***e***) $XeOF_4$, ***f***) HIO_3.

22.36 Identifique los siguientes compuestos y asigne estados de oxidación a los halógenos en ellos: ***a***) $KClO_3$, ***b***) $Ca(IO_3)_2$, ***c***) $AlCl_3$, ***d***) $HbrO_3$, ***e***) H_5IO_6, ***f***) XeF_4.

22.37 Explique cada una de las siguientes observaciones: ***a***) A temperatura ambiente I_2 es un sólido, Br_2 es un líquido, mientras que Cl_2 y F_2 son gases. ***b***) No es posible preparar F_2 mediante la oxidación electrolítica de las disoluciones acuosas de F^-. ***c***) El punto de ebullición del HF es mucho más alto que los de otros halogenuros de hidrógeno. ***d***) Los halógenos disminuyen su poder de oxidación en el orden $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

22.38 Explique las siguientes observaciones: ***a***) Para un estado de oxidación dado, la fuerza ácida del oxiácido en una disolución acuosa disminuye en el orden cloro > bromo > yodo. ***b***) El ácido fluorhídrico no se puede almacenar en botellas de vidrio. ***c***) No es posible preparar HI mediante el tratamiento de NaI con ácido sulfúrico. ***d***) El interhalógeno ICl_3 es conocido, pero $BrCl_3$ no lo es.

EL OXÍGENO Y LOS OTROS ELEMENTOS DEL GRUPO 6A (secciones 22.5 y 22.6)

22.39 Escriba la ecuación balanceada de cada una de las siguientes reacciones. ***a***) Al calentarse el óxido de mercurio(II) se descompone para formar O_2 y metal mercurio. ***b***) Cuando el nitrato de cobre(II) se calienta mucho se descompone para formar óxido de cobre(II), dióxido de nitrógeno y oxígeno. ***c***) El sulfuro de plomo(II), $PbS(s)$, reacciona con ozono para formar $PbSO_4(s)$ y $O_2(g)$. ***d***) Cuando se calienta en el aire, $ZnS(s)$ se convierte en ZnO. ***e***) El peróxido de potasio reacciona con $CO_2(g)$ para dar carbonato de potasio y O_2. ***f***) El oxígeno se convierte en ozono en la atmósfera superior.

22.40 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

a) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
b) $Al_2O_3(s) + H^+(ac) \longrightarrow$
c) $Na_2O_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
d) $N_2O_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow$
e) $KO_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
f) $NO(g) + O_3(g) \longrightarrow$

22.41 Prediga si cada uno de los siguientes óxidos es ácido, básico, anfótero o neutro: ***a***) NO_2, ***b***) CO_2, ***c***) Al_2O_3, ***d***) CaO.

22.42 Seleccione el miembro más ácido de cada uno de los pares siguientes: ***a***) Mn_2O_7 y MnO_2, ***b***) SnO y SnO_2, ***c***) SO_2 y SO_3, ***d***) SiO_2 y SO_2, ***e***) Ga_2O_3 y In_2O_3, ***f***) SO_2 y SeO_2.

22.43 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación de cada elemento del grupo 6A: ***a***) ácido selenoso, ***b***) sulfito ácido de potasio, ***c***) telururo de hidrógeno, ***d***) disulfuro de carbono, ***e***) sulfato de calcio, ***f***) sulfuro de cadmio, ***g***) telururo de zinc.

22.44 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación de cada elemento del grupo 6A: ***a***) tetracloruro de azufre, ***b***) trióxido de selenio, ***c***) tiosulfato de sodio, ***d***) sulfuro de hidrógeno, ***e***) ácido sulfúrico, ***f***) dióxido de azufre, ***g***) telururo de mercurio.

22.45 En una disolución acuosa, el sulfuro de hidrógeno reduce: ***a***) Fe^{3+} a Fe^{2+}, ***b***) Br_2 a Br^-, ***c***) MnO_4^- a Mn^{2+}, ***d***) HNO_3 a NO_2. En todos los casos, en condiciones adecuadas, el producto es azufre elemental. Escriba la ecuación iónica neta balanceada para cada reacción.

22.46 Una disolución acuosa de SO_2 reduce: ***a***) $KMnO_4$ acuoso a $MnSO_4(ac)$, ***b***) $K_2Cr_2O_7$ acuoso ácido a Cr^{3+} acuoso, ***c***) $Hg_2(NO_3)_2$ acuoso a mercurio metálico. Escriba las ecuaciones balanceadas para estas reacciones.

22.47 Escriba la estructura de Lewis para cada una de las siguientes especies químicas e indique la estructura de cada una: ***a***) SeO_3^{2-}, ***b***) S_2Cl_2, ***c***) ácido clorosulfónico, HSO_3Cl (el cloro está enlazado al azufre).

22.48 El ion SF_5^- se forma cuando $SF_4(g)$ reacciona con sales de fluoruro que contienen cationes grandes, como $CsF(s)$. Represente las estructuras de Lewis para SF_4 y SF_5^- y prediga la estructura molecular de cada uno.

22.49 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: ***a***) El dióxido de azufre reacciona con agua. ***b***) El sulfuro de zinc sólido reacciona con ácido clorhídrico. ***c***) El azufre elemental reacciona con ion sulfito para formar tiosulfato. ***d***) El trióxido de azufre se disuelve en ácido sulfúrico.

22.50 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones (es posible que sea necesario deducir uno o más de los productos de la reacción, pero deberá ser capaz de hacer una deducción razonable con base en lo que estudió en este capítulo). ***a***) El selenuro de hidrógeno se prepara mediante la reacción de una disolución acuosa ácida de selenuro de aluminio. ***b***) El tiosulfato de sodio se utiliza para eliminar el exceso de Cl_2 de las telas blanqueadas con cloro. El ion tiosulfato forma SO_4^{2-} y azufre elemental, mientras que Cl_2 se reduce a Cl^-.

EL NITRÓGENO Y LOS OTROS ELEMENTOS DEL GRUPO 5A (secciones 22.7 y 22.8)

22.51 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del nitrógeno en cada uno: ***a***) nitrito de sodio, ***b***) amoniaco, ***c***) óxido nitroso, ***d***) cianuro de sodio, ***e***) ácido nítrico, ***f***) dióxido de nitrógeno, ***g***) nitrógeno, ***h***) nitruro de boro.

22.52 Escriba la fórmula química para cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del nitrógeno en cada uno: ***a***) óxido nítrico, ***b***) hidracina, ***c***) cianuro de potasio, ***d***) nitrito de sodio, ***e***) cloruro de amonio, ***f***) nitruro de litio.

22.53 Escriba la estructura de Lewis de cada una de las siguientes especies, describa su geometría e indique el estado de oxidación del nitrógeno: ***a***) HNO_2, ***b***) N_3^-, ***c***) $N_2H_5^+$, ***d***) NO_3^-.

22.54 Escriba la estructura de Lewis de cada una de las siguientes especies químicas, describa su geometría e indique el estado de oxidación del nitrógeno: ***a***) NH_4^+, ***b***) NO_2^-, ***c***) N_2O, ***d***) NO_2.

22.55 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

a) $Mg_3N_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
b) $NO(g) + O_2(g) \longrightarrow$
c) $N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow$
d) $NH_3(ac) + H^+(ac) \longrightarrow$
e) $N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow$

¿Cuáles de estas son reacciones rédox?

22.56 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones: ***a***) El ácido nítrico diluido reacciona con zinc metálico y forma óxido nitroso. ***b***) El ácido nítrico concentrado reacciona con azufre y forma dióxido de nitrógeno. ***c***) El ácido nítrico concentrado oxida al dióxido de azufre y forma óxido nítrico. ***d***) La hidracina se quema en presencia de flúor gaseoso en exceso y forma NF_3. ***e***) La hidracina reduce CrO_4^{2-} a $Cr(OH)_4^-$ en una base (la hidracina se oxida a N_2).

22.57 Escriba las medias reacciones balanceadas completas para ***a***) la oxidación de ácido nitroso a ion nitrato en disolución ácida, ***b***) la oxidación de N_2 a N_2O en disolución ácida.

22.58 Escriba las medias reacciones balanceadas completas para ***a***) la reducción del ion nitrato a NO en disolución ácida, ***b***) la oxidación de HNO_2 a NO_2 en disolución ácida.

22.59 Escriba una fórmula molecular para cada compuesto e indique el estado de oxidación de los elementos del grupo 5A en cada fórmula: ***a***) ácido fosforoso, ***b***) ácido pirofosfórico, ***c***) tricloruro de antimonio, ***d***) arsenuro de magnesio, ***e***) pentóxido de difósforo, ***f***) fosfato de sodio.

22.60 Escriba la fórmula química de cada compuesto o ion e indique el estado de oxidación de los elementos del grupo 5A en cada fórmula: ***a***) ion fosfato, ***b***) ácido arsenoso, ***c***) sulfuro de antimonio(III), ***d***) fosfato diácido de calcio, ***e***) fosfuro de potasio, ***g***) arsenuro de galio.

22.61 Explique las siguientes observaciones: ***a***) El fósforo forma un pentacloruro, pero el nitrógeno no. ***b***) H_3PO_2 es un ácido monoprótico. ***c***) Se pueden formar sales de fosfonio, como PH_4Cl, en condiciones anhidras, pero no mediante disoluciones acuosas. ***d***) El fósforo blanco es más reactivo que el fósforo rojo.

22.62 Explique las siguientes observaciones: ***a***) H_3PO_3 es un ácido diprótico. ***b***) El ácido nítrico es un ácido fuerte, mientras que el ácido fosfórico es un ácido débil. ***c***) La roca de fosfato no es eficaz como fertilizante fosfatado. ***d***) El fósforo no existe como molécula diatómica a temperatura ambiente, pero el nitrógeno sí. ***d***) Las disoluciones de Na_3PO_4 son moderadamente básicas.

22.63 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: ***a***) preparación de fósforo blanco a partir de fosfato de calcio, ***b***) hidrólisis de PBr_3, ***c***) reducción de PBr_3 a P_4 en fase gaseosa, usando H_2.

22.64 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: ***a***) hidrólisis de PCl_5, ***b***) deshidratación de ácido fosfórico (también llamado ácido ortofosfórico) para formar ácido pirofosfórico, ***c***) reacción de P_4O_{10} con agua.

EL CARBONO, LOS OTROS ELEMENTOS DEL GRUPO 4A Y EL BORO (secciones 22.9, 22.10, 22.11)

22.65 Proporcione la fórmula química para el ***a***) ácido cianhídrico, ***b***) tetracarbonilo de níquel, ***c***) bicarbonato de bario, ***d***) acetiluro de calcio, ***e***) carbonato de potasio.

22.66 Escriba la reacción química para el ***a***) ácido carbónico, ***b***) cianuro de sodio, ***c***) carbonato ácido de potasio, ***d***) acetileno, ***e***) pentacarbonilo de hierro.

22.67 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

a) $ZnCO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
b) $BaC_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
c) $C_2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$
d) $CS_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$
e) $Ca(CN)_2(s) + HBr(ac) \longrightarrow$

22.68 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

a) $CO_2(g) + OH^-(ac) \longrightarrow$
b) $NaHCO_3(s) + H^+(ac) \longrightarrow$
c) $CaO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta}$
d) $C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta}$
e) $CuO(s) + CO(g) \longrightarrow$

22.69 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: ***a***) El cianuro de hidrógeno se fabrica comercialmente mediante el paso de una mezcla de metano, amoniaco y aire sobre un catalizador a 800 °C. El agua es un producto secundario de la reacción. ***b***) El bicarbonato de sodio reacciona con ácido para producir dióxido de carbono gaseoso. ***c***) Cuando el carbonato de bario reacciona en el aire con dióxido de azufre se forma sulfato de bario y dióxido de carbono.

22.70 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: ***a***) Quemar magnesio metálico en una atmósfera con dióxido de carbono reduce el CO_2 a carbono. ***b***) En la fotosíntesis, la energía solar se utiliza para producir glucosa ($C_6H_{12}O_6$) y O_2 a partir de dióxido de carbono y agua. ***c***) Cuando las sales carbonatadas se disuelven en agua producen disoluciones básicas.

22.71 Escriba las fórmulas para los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación para cada uno de los elementos del grupo 4A o del boro en: ***a***) ácido bórico, ***b***) tetrabromuro de silicio, ***c***) cloruro de plomo(II), ***d***) tetraborato de sodio decahidratado (bórax), ***e***) óxido bórico, ***f***) dióxido de germanio.

22.72 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del elemento del grupo 4A o del boro en cada una: ***a***) dióxido de silicio, ***b***) tetracloruro de germanio, ***c***) borohidruro de sodio, ***d***) cloruro estañoso, ***e***) diborano, ***f***) tricloruro de boro.

22.73 Seleccione el miembro del grupo 4A que mejor se ajuste a cada descripción: ***a***) tiene la primera energía de ionización más baja; ***b***) se encuentra en estados de oxidación que van de -4 a $+4$; ***c***) es el más abundante en la corteza terrestre.

22.74 Seleccione el miembro del grupo 4A que mejor se ajuste a cada descripción: ***a***) forma las cadenas de mayor extensión; ***b***) forma el óxido más básico; ***c***) es un metaloide que puede formar iones $2+$.

22.75 ***a***) ¿Cuál es la geometría característica alrededor del silicio en todos los minerales silicato? ***b***) El ácido metasilícico tiene la fórmula H_2SiO_3. ¿Cuál de las estructuras que aparecen en la figura 22.34 esperaría que tuviera este ácido?

22.76 Medite por qué el carbono forma carbonato en lugar de los análogos silicatos.

22.77 *a*) ¿En qué difiere la estructura del diborano (B_2H_6) de la del etano (C_2H_6)? *b*) Explique por qué el diborano adopta la geometría que tiene. *c*) ¿Qué significa la afirmación de que los átomos de hidrógeno en el diborano se describen como "hidrúricos"?

22.78 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: *a*) El diborano reacciona con agua para formar ácido bórico e hidrógeno molecular. *b*) Después de calentarlo, el ácido bórico experimenta una reacción de condensación para formar ácido tetrabórico. *c*) El óxido de boro se disuelve en agua para producir una disolución de ácido bórico.

EJERCICIOS ADICIONALES

22.79 Con sus propias palabras defina los siguientes términos: *a*) alótropo, *b*) desproporción, *c*) interhalógeno, *d*) anhídrido ácido, *e*) reacción de condensación, *f*) protio.

22.80 Aunque los iones ClO_4^- y IO_4^- se conocen desde hace mucho, el BrO_4^- no se sintetizó sino hasta 1965. El ion fue sintetizado mediante la oxidación del ion bromato con difluoruro de xenón, lo que produjo xenón, ácido fluorhídrico y el ion perbromato. *a*) Escriba la ecuación balanceada para esta reacción. *b*) ¿Cuáles son los estados de oxidación de Br en las especies que contienen Br en esta reacción?

22.81 Escriba una ecuación balanceada para la reacción de cada uno de los siguientes compuestos con agua: *a*) $SO_2(g)$, *b*) $Cl_2O_7(g)$, *c*) $Na_2O_2(s)$, *d*) $BaC_2(s)$, *e*) $RbO_2(s)$, *f*) $Mg_3N_2(s)$, *g*) $NaH(s)$.

22.82 ¿Cuál es el anhídrido de cada uno de los siguientes ácidos: *a*) H_2SO_4, *b*) $HClO_3$, *c*) HNO_2, *d*) H_2CO_3, *e*) H_3PO_4?

22.83 Explique por qué SO_2 puede utilizarse como agente reductor, pero SO_3 no.

22.84 Una planta de ácido sulfúrico produce una cantidad considerable de calor. Este calor se utiliza para generar electricidad, lo cual ayuda a reducir costos de operación. La síntesis de H_2SO_4 consiste en tres procesos químicos principales: **1.** la oxidación de S a SO_2, **2.** la oxidación de SO_2 a SO_3, **3.** la disolución de SO_3 en H_2SO_4 y su reacción con agua para formar H_2SO_4. Si el tercer proceso produce 130 kJ/mol, ¿cuánto calor se produce al preparar un mol de H_2SO_4 a partir de un mol de S? ¿Cuánto calor se produce al preparar 5000 libras de H_2SO_4?

22.85 *a*) ¿Cuál es el estado de oxidación de P en PO_4^{3-} y de N en NO_3^-? *b*) ¿Por qué N no forma un ion NO_4^{3-} estable, análogo al que forma P?

22.86 *a*) Las moléculas P_4, P_4O_6 y P_4O_{10} tienen una característica estructural común de cuatro átomos de P acomodados en un tetraedro (figuras 22.27 y 22.28). ¿Esto significa que el enlace entre los átomos de P es el mismo en todos estos casos? Explique. *b*) El trimetafosfato de sodio ($Na_3P_3O_9$) y el tetrametafosfato de sodio ($Na_4P_4O_{12}$) se utilizan como agentes ablandadores de agua. Estos contienen iones cíclicos $P_3O_9^{3-}$ y $P_4O_{12}^{4-}$, respectivamente. Proponga estructuras razonables para estos iones.

22.87 El germanio ultrapuro, al igual que el silicio, se utiliza en los semiconductores. El germanio de pureza "ordinaria" se prepara mediante la reducción a alta temperatura de GeO_2 con carbono. El Ge se convierte en $GeCl_4$ por el tratamiento con Cl_2 y luego purificado mediante destilación; $GeCl_4$ luego se hidroliza en agua a GeO_2 y se reduce a la forma elemental con H_2. Después el elemento se refina por zonas. Escriba una ecuación química balanceada para cada una de las transformaciones químicas en el transcurso de la formación de Ge ultrapuro a partir de GeO_2.

22.88 El peróxido de hidrógeno es capaz de oxidar *a*) hidracina a N_2 y H_2O, *b*) SO_2 a SO_4^{2-}, *c*) NO_2^- a NO_3^-, *d*) $H_2S(g)$ a $S(s)$, *e*) Fe^{2+} a Fe^{3+}. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de estas reacciones rédox.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

[22.89] *a*) ¿Cuántos gramos de H_2 pueden almacenarse en 100.0 kg de la aleación FeTi si se forma el hidruro $FeTiH_2$? *b*) ¿Qué volumen ocupa esta cantidad de H_2 en condiciones de TPS? *c*) Si esta cantidad de hidrógeno experimentara combustión en aire para producir agua líquida, ¿cuánta energía se produciría?

[22.90] Utilizando los datos termoquímicos de la tabla 22.1 y del apéndice C, calcule las entalpías de enlace promedio Xe—F en XeF_2, XeF_4 y XeF_6, respectivamente. ¿Cuál es el significado de la tendencia en estas cantidades?

22.91 El hidrógeno gaseoso tiene un valor combustible mayor que el gas natural en base masa, pero no en base volumen. Así, el hidrógeno no puede competir con el gas natural como un combustible que pueda transportarse largas distancias a través de tuberías. Calcule los calores de combustión de H_2 y CH_4 (el principal componente del gas natural) *a*) por mol de cada uno, *b*) por gramo de cada uno, *c*) por metro cúbico de cada uno a TPS. Suponga que $H_2O(l)$ es un producto.

22.92 La solubilidad de Cl_2 en 100 g de agua a TPS es 310 cm^3. Suponga que esta cantidad de Cl_2 se disuelve y equilibra de la siguiente forma:

$$Cl_2(ac) + H_2O \rightleftharpoons Cl^-(ac) + HClO(ac) + H^+(ac)$$

a) Si la constante de equilibrio para esta reacción es 4.7×10^{-4}, calcule la concentración de equilibrio del HClO formado. *b*) ¿Cuál es el pH de la disolución final?

[22.93] Cuando el perclorato de amonio se descompone térmicamente, los productos de la reacción son $N_2(g)$, $O_2(g)$, $H_2O(g)$ y $HCl(g)$. *a*) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. [*Sugerencia:* Tal vez le resulte más fácil utilizar coeficientes fraccionarios para los productos]. *b*) Calcule el cambio de entalpía de la reacción por mol de NH_4ClO_4. La entalpía de formación estándar de $NH_4ClO_4(s)$ es -295.8 kJ. *c*) Cuando se emplea $NH_4ClO_4(s)$ en cohetes impulsores de combustible sólido, este se empaca con aluminio en polvo. Dada la elevada temperatura necesaria para la descomposición de $NH_4ClO_4(s)$ y los productos de la reacción, ¿qué función desempeña el aluminio? *d*) Calcule el volumen de todos los gases que se producirían a TPS, suponiendo reacción completa de una libra de perclorato de amonio.

22.94 El oxígeno disuelto presente en cualquier calentador de vapor de alta temperatura y altamente presurizado puede ser demasiado corrosivo para sus partes metálicas. Es posible añadir hidracina, la cual es miscible en agua por completo, para elimi-

nar oxígeno mediante la reacción con esta para formar nitrógeno y agua. ***a***) Escriba la ecuación balanceada para la reacción entre hidracina y oxígeno gaseosos. ***b***) Calcule el cambio de entalpía que acompaña a esta reacción. ***c***) El oxígeno del aire se disuelve en agua hasta un grado de 9.1 ppm a 20 °C en el nivel del mar. ¿Cuántos gramos de hidracina se necesitan para reaccionar con todo el oxígeno en 3.0×10^4 L (el volumen de una pequeña alberca) en estas condiciones?

22.95 Un método propuesto para eliminar SO_2 de los gases de combustión de las plantas de energía implica una reacción con H_2S acuoso. El azufre elemental es el producto. ***a***) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. ***b***) ¿Qué volumen de H_2S a 27 °C y 740 torr se requerirían para eliminar al SO_2 formado durante la combustión de 2.0 ton de carbón que contienen 3.5% de S en masa? ***c***) ¿Qué masa de azufre elemental se produce? Suponga que todas las reacciones son 100% eficientes.

22.96 La concentración máxima permitida para $H_2S(g)$ en el aire es 20 mg por kilogramo de aire (20 ppm en masa). ¿Cuántos gramos de FeS se requerirían para que reaccionaran con ácido clorhídrico y produjeran esta concentración a 1.00 atm y 25 °C en una habitación promedio que mide 12 ft × 20 ft × 8 ft? (En estas condiciones, la masa molar promedio del aire es 29.0 g/mol).

22.97 Los calores de formación estándar de $H_2O(g)$, $H_2S(g)$, $H_2Se(g)$ y $H_2Te(g)$ son −241.8, −20.17, +29.7 y +99.6 kJ/mol, respectivamente. Las entalpías necesarias para convertir los elementos en sus estados estándar en un mol de átomos gaseosos son 248, 277, 227 y 197 kJ/mol de átomos de O, S, Se y Te, respectivamente. La entalpía para la disociación de H_2 es 436 kJ/mol. Calcule las entalpías de enlace promedio de H—O, H—S, H—Se y H—Te y comente su tendencia.

22.98 El siliciuro de manganeso tiene la fórmula empírica MnSi y funde a 1280 °C. Es insoluble en agua, pero se disuelve en HF acuoso. ***a***) ¿Qué tipo de compuesto espera que sea MnSi: metálico, molecular, red covalente o iónico? ***b***) Escriba una ecuación química balanceada probable para la reacción de MnSi con HF acuoso concentrado.

[22.99] Durante mucho tiempo, los químicos intentaron elaborar compuestos que contuvieran enlaces dobles silicio-silicio, y finalmente tuvieron éxito en 1981. El truco está en tener grandes y voluminosos grupos R en los átomos de silicio para lograr compuestos $R_2Si{=}SiR_2$. ¿Qué experimentos podrían efectuarse para probar que un nuevo compuesto tiene un enlace doble silicio-silicio en lugar de un enlace sencillo silicio-silicio?

22.100 La hidracina se ha empleado como un agente reductor de metales. Utilizando los potenciales de reducción estándar, prediga si los siguientes metales pueden reducirse al estado metálico por medio de la hidracina en condiciones estándar en disolución ácida: ***a***) Fe^{2+}, ***b***) Sn^{2+}, ***c***) Cu^{2+}, ***d***) Ag^{+}, ***e***) Cr^{3+}, ***f***) Co^{3+}.

22.101 Tanto la dimetilhidracina, $(CH_3)_2NNH_2$, como la metilhidracina, CH_3NHNH_2, se han utilizado como combustibles para cohetes. Cuando se utiliza tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) como oxidante, los productos son H_2O, CO_2 y N_2. Si la propulsión del cohete depende del volumen de los productos generados, ¿cuál de las hidracinas sustituidas produce mayor propulsión por gramo de masa total del combustible más oxidante? [Suponga que ambos combustibles generan la misma temperatura y que se forma $H_2O(g)$].

22.102 El carbono forma un óxido inusual e inestable conocido como subóxido de carbono, cuya fórmula es C_3O_2. El subóxido de carbono se prepara utilizando P_2O_5 para deshidratar el ácido dicarboxílico llamado ácido malónico, el cual tiene la fórmula HOOC—CH_2—COOH. ***a***) Escriba una reacción balanceada para la producción de subóxido de carbono a partir del ácido malónico. ***b***) ¿Cuántos gramos de subóxido de carbono se podrían producir a partir de 20.00 g de ácido malónico? ***c***) Sugiera una estructura de Lewis para C_3O_2. (*Sugerencia:* La estructura de Lewis del ácido malónico sugiere cuáles átomos están conectados con cuáles). ***d***) Utilizando la información de la tabla 8.5, prediga las longitudes de los enlaces C—C y C—O de C_3O_2. ***e***) Represente la estructura de Lewis de un producto que podría resultar por la adición de 2 moles de H_2 a 1 mol de C_3O_2.

22.103 La boracina, $(BH)_3(NH)_3$, es un análogo de C_6H_6, el benceno. Se prepara a partir de la reacción de diborano con amoniaco, con hidrógeno como otro producto, o a partir del borohidruro de litio y del cloruro de amonio, con cloruro de litio e hidrógeno como los otros productos. ***a***) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la producción de boracina empleando ambos métodos sintéticos. ***b***) Dibuje la estructura de puntos de Lewis de la boracina. ***c***) ¿Cuántos gramos de boracina se podrían preparar a partir de 2.00 L de amoniaco a TPS, suponiendo diborano en exceso?

22.104 A través de la historia, el óxido de arsénico(III), conocido para el público en general como “arsénico”, ha sido un veneno favorecido por los asesinos. Es insípido, incoloro, que puede fácilmente agregarse a la comida o a la bebida, produce síntomas que son similares a diversas enfermedades y, hasta mediados del siglo XIX, fue indetectable en el organismo. James Marsh desarrolló la famosa “prueba de Marsh” para el arsénico, que fue fundamental para condenar a un asesino en un sonado caso de envenenamiento en Francia en 1840. La prueba de Marsh se apoya en la reacción del óxido de arsénico(III) en una muestra con zinc elemental y ácido sulfúrico para producir arsina (un análogo del amoniaco), sulfato de zinc y agua. Al encender la mezcla final, la arsina se oxida a arsénico elemental, y si se deposita en un tazón cerámico, aparecería el característico polvo negro plateado. ***a***) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas de la prueba de Marsh. ***b***) El antimonio es el único interferente potencial, porque reacciona de manera similar al arsénico y produce una película negra plateada semejante; sin embargo, el antimonio no se disuelve en una disolución de hipoclorito de sodio, pero el arsénico sí lo hace. De esta forma, para completar la prueba de Marsh se adiciona una disolución de hipoclorito de sodio al arsénico elemental y se observa si se disuelve la película negra plateada. Escriba la ecuación química balanceada para esta reacción final. ***c***) Actualmente los paquetes de prueba para arsénico se apoyan en una reacción diferente. La muestra reacciona con sulfuro de hidrógeno en presencia de ácido clorhídrico; si el arsénico está presente, se forma As_2S_3, que es un precipitado amarillo brillante. Escriba la ecuación balanceada para esta reacción.

A CONTINUACIÓN...

23.1 LOS METALES DE TRANSICIÓN
Examinaremos las propiedades físicas, las configuraciones electrónicas, los estados de oxidación y las propiedades magnéticas de los *metales de transición*.

23.2 COMPLEJOS METÁLICOS DE TRANSICIÓN
Explicaremos los conceptos de *complejos metálicos* y *ligandos*, y también conoceremos una breve historia del desarrollo de la *química de coordinación*.

23.3 LIGANDOS COMUNES EN LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN
Estudiaremos algunas geometrías comunes encontradas en los complejos de coordinación y también cómo las geometrías se relacionan con los *números de coordinación*.

23.4 NOMENCLATURA E ISOMERÍA EN LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN
Estableceremos la nomenclatura empleada para los compuestos de coordinación, y observaremos que estos presentan *isomería*, lo que significa que dos compuestos tienen la misma composición pero estructuras diferentes. Describiremos dos tipos: los *isómeros estructurales* y los *estereoisómeros*.



23

ESTE VITRAL, una representación de la química, se encuentra en la Biblioteca Pública Kalamazoo, en Kalamazoo, Michigan.

23.5 COLOR Y MAGNETISMO EN LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN
Explicaremos los conceptos básicos de color y magnetismo en los compuestos de coordinación, enfatizando la porción visible del espectro electromagnético y el concepto de *colores complementarios*. Entonces veremos que muchos complejos metálicos de transición son paramagnéticos porque contienen electrones no apareados.

23.6 TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO
Exploraremos cómo la *teoría del campo cristalino* permite explicar algunas interesantes propiedades espectrales y magnéticas de los compuestos de coordinación.

METALES DE TRANSICIÓN Y LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN

LOS COLORES DE NUESTRO MUNDO SON hermosos, pero para los químicos, los colores también son informativos, ya que dan ideas sobre la estructura y los enlaces de la materia. Los compuestos de los metales de transición constituyen un grupo importante de sustancias coloridas. Algunas de ellas se utilizan como pigmentos de pinturas; otros producen los colores del vidrio y de las piedras preciosas. Por ejemplo, los colores del vitral que aparece en la fotografía que inicia este capítulo se deben principalmente a compuestos de metales de transición. ¿Por qué estos compuestos tienen color, y por qué los colores varían cuando cambian los iones o las moléculas enlazados al metal? La química que se estudiará en este capítulo ayudará a responder estas preguntas.

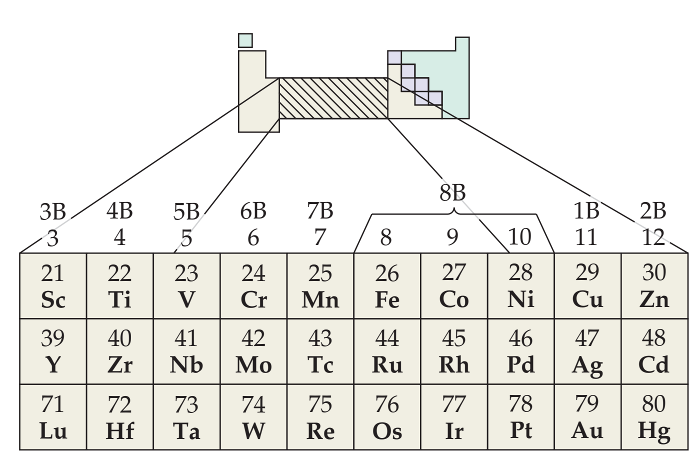
En los capítulos anteriores se observó que los iones metálicos pueden funcionar como ácidos de Lewis, formando enlaces covalentes con moléculas y iones que funcionan como bases de Lewis. (Sección 16.11) Se han encontrado muchos iones y compuestos que resultan de tales interacciones, como $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ y $[Ag(NH_3)_2]^+$ en las secciones 16.11 y 17.5, y la hemoglobina en la sección 13.6. En este capítulo, nos concentraremos en la importancia de la química asociada con estos ensambles de estructuras de iones

metálicos rodeados por iones y moléculas. A los compuestos metálicos de este tipo se les conoce como *compuestos de coordinación*, y la rama de la química que se dedica al estudio de estos compuestos se llama *química de coordinación*.

23.1 LOS METALES DE TRANSICIÓN

La parte de la tabla periódica en la cual los orbitales *d* se llenan gradualmente al movernos de izquierda a derecha a través de un periodo es el lugar de los metales de transición (◀ **FIGURA 23.1**). (Sección 6.8)

Con algunas excepciones (por ejemplo, el platino y el oro), los elementos metálicos se encuentran en la naturaleza como compuestos inorgánicos sólidos, llamados **minerales**. En la ▼ **TABLA 23.1**, observe que los minerales se identifican mediante nombres comunes en lugar de nombres químicos. Usualmente, esos nombres comunes se basan en la ubicación donde fue descubierto un mineral, la persona que lo descubrió, o alguna característica física como su color.



▲ **FIGURA 23.1 Posición de los metales de transición en la tabla periódica.** Son los grupos B en los periodos 4, 5 y 6.

La mayoría de los metales de transición en minerales tienen estados de oxidación de +1, +2 o +3. Para obtener un metal puro a partir de su mineral, deben efectuarse varios procesos químicos para reducir el metal al estado de oxidación 0. La **metalurgia** es la ciencia y la tecnología de la extracción de metales a partir de sus fuentes naturales y de su preparación para uso práctico. Normalmente implica varias etapas: **1.** extracción, es decir, eliminación de la *mena* relevante (una mezcla de minerales) del suelo, **2.** concentración de la mena o alguna otra forma de preparación de esta para su tratamiento posterior, **3.** reducción de la mena para obtener el metal libre, **4.** purificación del metal y **5.** mezcla del metal con otros elementos para modificar sus propiedades. Este último proceso produce una *aleación*, un material metálico compuesto de dos o más elementos. (Sección 12.3)

Propiedades físicas

Algunas propiedades físicas de los metales de transición del periodo 4 (también conocido como "primera fila") se encuentran en la ▶ **TABLA 23.2**. Las propiedades de los metales de transición más pesados varían de manera similar a través de los periodos 5 y 6.

La ▶ **FIGURA 23.2** muestra el radio atómico observado en estructuras metálicas compactas como una función del número de grupo.* Las tendencias observadas en la gráfica son un resultado de dos fuerzas competidoras. Además, el incremento de la carga nuclear efectiva favorece una reducción en el radio al movernos de izquierda a derecha a través de cada periodo. (Sección 7.2) Por otro lado, la intensidad del enlace metálico se incrementa hasta alcanzar

TABLA 23.1 • Principales fuentes minerales de algunos metales de transición

Metal	Mineral	Composición del mineral
Cromo	Cromita	$FeCr_2O_4$
Cobre	Calcocita	Cu_2S
	Calcopirita	$CuFeS_2$
	Malaquita	$Cu_2CO_3(OH)_2$
Hierro	Hematita	Fe_2O_3
	Magnetita	Fe_3O_4
Manganeso	Pirolusita	MnO_2
Mercurio	Cinabrio	HgS
Molibdeno	Molibdenita	MoS_2
Titanio	Rutilo	TiO_2
	Ilmenita	$FeTiO_3$
Zinc	Esfalerita	ZnS

*Observe que los radios definidos de esta manera, generalmente llamados radios metálicos, difieren un poco de los radios atómicos de enlace definidos en la sección 7.3.

TABLA 23.2 • Propiedades de los metales de transición del periodo 4

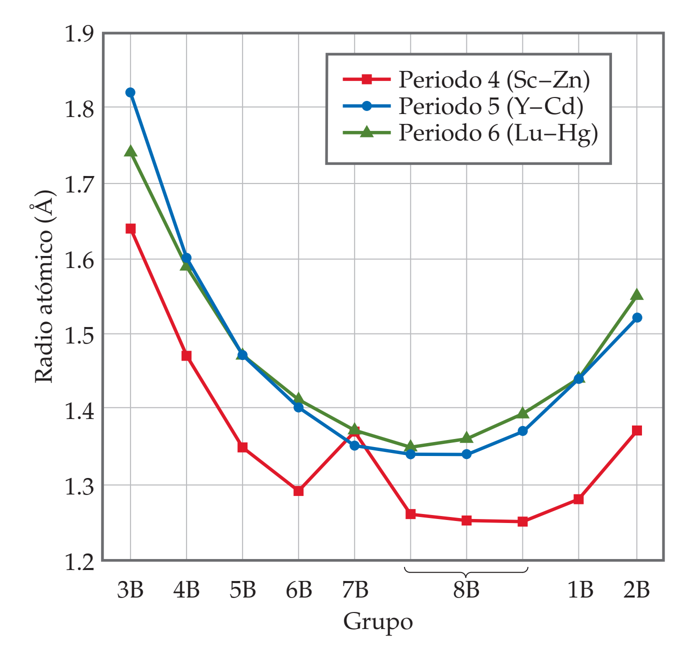
Grupo	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
Elemento:	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
Estado base de la configuración electrónica	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
Primera energía de ionización (kJ/mol)	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Radio en las sustancias metálicas (Å)	1.64	1.47	1.35	1.29	1.37	1.26	1.25	1.25	1.28	1.37
Densidad (g/cm^3)	3.0	4.5	6.1	7.9	7.2	7.9	8.7	8.9	8.9	7.1
Punto de fusión (°C)	1541	1660	1917	1857	1244	1537	1494	1455	1084	420

la mitad de cada periodo, y después decrece conforme se llenan los orbitales antienlace. (Sección 12.4) Como regla general, un enlace se acorta a medida que se hace más fuerte. (Sección 8.8) Para los grupos del 3B al 6B, estos dos efectos cooperan entre sí y el resultado es una marcada disminución del radio. En los elementos a la derecha del grupo 6B, los dos efectos se contrarrestan entre sí, reduciendo la disminución, lo que, finalmente, conduce a un aumento del radio.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál elemento tiene el mayor radio atómico de enlace: Sc, Fe o Au?



▲ **FIGURA 23.2 Radios de los metales de transición como una función del número de grupo.**

En general, los radios atómicos se incrementan al movernos hacia abajo en una familia de la tabla periódica, debido al aumento del número cuántico principal de los electrones de la capa exterior. (Sección 7.3) Sin embargo, en la figura 23.2 observe que al movernos más allá de los elementos del grupo 3B, los elementos de transición de los periodos 5 y 6, en una familia dada, tienen prácticamente los mismos radios. Por ejemplo, en el grupo 5B el tantalio en el periodo 6 tiene prácticamente el mismo radio que el niobio en el periodo 5. Este interesante e importante efecto tiene su origen en la serie lantánida, constituida por los elementos del 57 al 70. El llenado de los orbitales 4*f* a través de los elementos lantánidos (Figura 6.31) provoca un incremento sostenido en la carga nuclear efectiva, produciendo una disminución del tamaño, llamada **contracción lantánida**, que justo compensa el esperado aumento al ir de los metales de transición del periodo 5 al periodo 6. Así, los metales de transición de los periodos 5 y 6 de cada grupo tienen aproximadamente los mismos radios a través de la tabla periódica. En consecuencia, los metales de transición de los periodos 5 y 6 en un grupo dado tienen propiedades químicas similares. Por ejemplo, las propiedades químicas de los metales del grupo 4B zirconio (periodo 5) y hafnio (periodo 6) son notablemente similares. Esos dos metales siempre se presentan juntos en la naturaleza, y es muy difícil separarlos.

Configuraciones electrónicas y estados de oxidación

Como se vio en la figura 6.31, en la tabla periódica, la ubicación de los metales de transición se debe al llenado de las subcapas *d*. Muchas de las propiedades químicas y físicas de los metales de transición resultan de las características únicas de los orbitales *d*. Para un átomo de un metal de transición dado, los orbitales de valencia $(n-1)d$ son más pequeños que los correspondientes orbitales de valencia *ns* y *np*. En términos mecánico-cuánticos, las funciones de onda de los $(n-1)d$ orbitales tienden a cero al alejarse del núcleo y lo hacen más rápido que las funciones de onda de los orbitales *ns* y *np*. Este aspecto característico de los orbitales *d* limita su interacción con los orbitales de los átomos vecinos, pero no tanto como para hacerlos insensibles a los átomos circundantes. Como resultado, en estos orbitales los



IMAGINE

¿En cuál ion de un metal de transición de este grupo están los orbitales 3*d* completamente llenos?



▶ **FIGURA 23.3 Soluciones acuosas de iones de metales de transición.** De izquierda a derecha: Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} y Zn^{2+}. En todos los casos, el nitrato es el contraión.

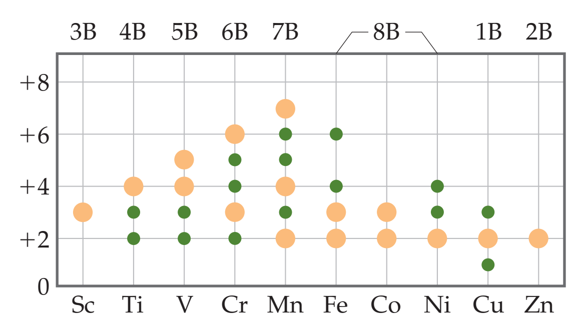
electrones se comportan algunas veces como electrones de valencia y otras veces como electrones internos. Los detalles dependen de la ubicación en la tabla periódica y del entorno del átomo.

Cuando los metales de transición se oxidan, pierden sus electrones *s* exteriores antes de perder electrones de la subcapa *d*. (Sección 7.4) Por ejemplo, la configuración electrónica del Fe es $[Ar]3d^64s^2$, mientras que la del Fe^{2+} es $[Ar]3d^6$. La formación del Fe^{3+} requiere la pérdida de un electrón 3*d*, dando $[Ar]3d^5$. La mayoría de los iones de metales de transición contienen subcapas *d* parcialmente ocupadas, que en gran parte son responsables de las tres características:

1. Es frecuente que los metales de transición tengan más de un estado de oxidación estable.
2. Muchos compuestos de metales de transición son de color, como se muestra en la ▲ **FIGURA 23.3**.
3. Con frecuencia, los metales de transición y sus compuestos presentan propiedades magnéticas.

IMAGINE

¿Por qué el máximo estado de oxidación se incrementa linealmente del Sc hacia el Mn?



▲ **FIGURA 23.4 Estados de oxidación no nulos de los metales de transición del periodo 4.**

La ◀ **FIGURA 23.4** muestra los estados de oxidación distintos de cero comunes para los metales de transición del periodo 4. El estado de oxidación +2, el cual es común para la mayoría de los metales de transición, se debe a la pérdida de los dos electrones 4*s* exteriores. Este estado de oxidación se encuentra en todos estos elementos excepto en el Sc, donde el ion 3+ con una configuración [Ar] es particularmente estable.

Los estados de oxidación arriba del +2 se deben a sucesivas pérdidas de electrones 3*d*. Desde el Sc hacia el Mn, el máximo estado de oxidación se incrementa de +3 a +7, en cada caso igualando el número total de electrones 4*s* más 3*d* en el átomo. Así, el manganeso tiene un estado de oxidación máximo de $2 + 5 = +7$. Al movernos hacia la derecha, más allá del Mn en la figura 23.4, disminuye el máximo estado de oxidación. Esta disminución se debe en parte a la atracción de los electrones del orbital *d* hacia el núcleo, la cual se incrementa más rápido que la atracción de los electrones de los orbitales *s* hacia este al movernos de izquierda a derecha a través de la tabla periódica. En otras palabras, en cada periodo los electrones *d* se hacen más internos conforme aumenta el número atómico. Al obtener zinc, no es posible eliminar electrones de los orbitales 3*d* mediante oxidación química.

En los metales de transición de los periodos 5 y 6, el tamaño incrementado de los orbitales 4*d* y 5*d* hace posible alcanzar máximos estados de oxidación, tan altos como +8, los cuales se logran en RuO_4 y OsO_4. En general, los estados de oxidación máximos solo se encuentran cuando los metales se combinan con los elementos más electronegativos, especialmente O, F y, en algunos casos, Cl.



PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué no existe el Ti^{5+}?

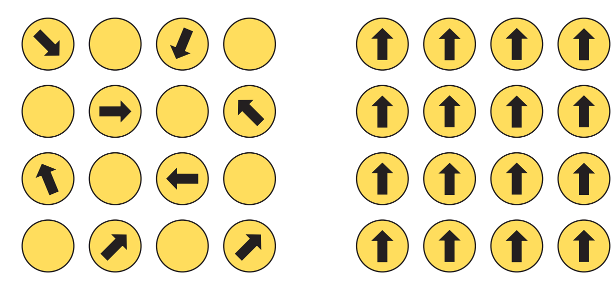
Magnetismo

El electrón tiene un *momento magnético* debido a su espín, propiedad que hace que un electrón se comporte como un pequeño imán. En un sólido *diamagnético*, definido como aquel en el que todos los electrones del sólido están apareados, se eliminan entre sí los efectos de los electrones con espines hacia arriba y hacia abajo. (Sección 9.8) En general, las sustancias diamagnéticas se describen como no magnéticas, pero cuando una sustancia diamagnética se coloca en un campo magnético, los movimientos de los electrones hacen que la sustancia sea levemente repelida por el imán. En otras palabras, esas sustancias presuntamente no magnéticas muestran algún carácter magnético débil en la presencia de un campo magnético.

Una sustancia es *paramagnética* si en ella los átomos o iones tienen uno o más electrones no apareados. (Sección 9.8) En un sólido paramagnético, los electrones en un átomo o ion no influyen en los electrones no apareados de los átomos o iones vecinos. Como resultado, los momentos magnéticos en los átomos o iones están orientados aleatoriamente, como se muestra en la ▶ **FIGURA 23.5***a*). Sin embargo, cuando una sustancia paramagnética se coloca en un campo magnético, los momentos magnéticos tienden a alinearse paralelamente entre sí, produciendo una interacción atractiva neta con el imán. Así, a diferencia de una sustancia diamagnética, que es débilmente repelida por un campo magnético, una sustancia paramagnética es atraída hacia un campo magnético.

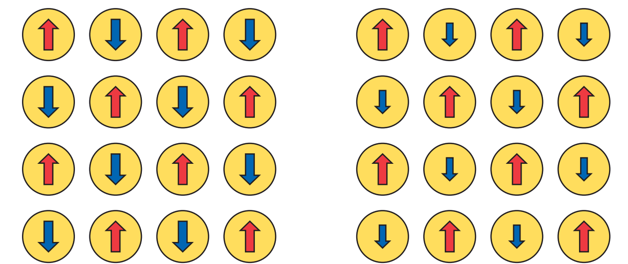
IMAGINE

Describa cómo debería cambiarse la representación que se muestra para el material paramagnético, si este se colocara en un campo magnético.



a) Paramagnética; espines aleatorios; los espines se alinean en un campo magnético

b) Ferromagnética; espines alineados; los espines se vuelven aleatorios a elevadas temperaturas



c) Antiferromagnética; se eliminan los espines opuestos; los espines se vuelven aleatorios a elevadas temperaturas

d) Ferrimagnética; espines desiguales opuestos pero no se eliminan; los espines se vuelven aleatorios a elevadas temperaturas

▲ **FIGURA 23.5 Orientación relativa de los espines electrónicos en varios tipos de sustancias magnéticas.**

Al pensar en un imán, es probable que se tenga la imagen de un simple imán de hierro. El hierro presenta **ferromagnetismo**, una forma de magnetismo mucho más fuerte que el paramagnetismo. El ferromagnetismo se origina cuando los electrones no apareados de los átomos o iones en un sólido son influidos por las orientaciones de los electrones en los átomos o iones vecinos. El arreglo más estable (el de más baja energía) ocurre cuando los espines electrónicos en átomos o iones adyacentes están alineados en la misma dirección, como en la figura 23.5*b*). Cuando un sólido ferromagnético se coloca en un campo magnético, los electrones tienden a alinearse fuertemente en una dirección paralela al campo magnético. La resultante atracción hacia este puede ser como un millón de veces más intensa que para una sustancia paramagnética.

Cuando un ferromagneto se retira de un campo magnético externo, las interacciones entre los electrones hacen que la sustancia ferromagnética conserve un momento magnético. Entonces esta sustancia se considera un *imán permanente* (▶ **FIGURA 23.6**).

Los únicos metales de transición ferromagnéticos son Fe, Co y Ni, pero muchas aleaciones también presentan ferromagnetismo, que en algunos casos es más intenso que el ferromagnetismo de los metales puros. Un ferromagnetismo particularmente poderoso se encuentra en compuestos que contienen metales de transición y metales lantánidos. Dos de los más importantes ejemplos son $SmCo_5$ y $Nd_2Fe_{14}B$.

En la figura 23.5 se indican otros dos tipos de magnetismo que implican arreglos ordenados de electrones no apareados. En materiales que presentan **antiferromagnetismo** [figura 23.5*c*)], los electrones no apareados en un átomo o ion dado se alinean de manera que sus espines quedan orientados en la dirección opuesta a la dirección de espín de los átomos vecinos. Esto significa que los espines hacia abajo y hacia arriba de los electrones se eliminan entre sí. Ejemplos de sustancias antiferromagnéticas son el cromo metálico, aleaciones de FeMn y óxidos de metales de transición como Fe_2O_3, $LaFeO_3$ y MnO.



▲ **FIGURA 23.6 Imán permanente.** Los imanes permanentes están hechos de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos.

Una sustancia que presenta **ferrimagnetismo** [Figura 23.5*d*)] tiene propiedades ferromagnéticas y antiferromagnéticas. Al igual que un antiferromagneto, los electrones no apareados se alinean de manera que los espines en los átomos o iones adyacentes apunten en direcciones opuestas. Sin embargo, a diferencia de un antiferromagneto, los momentos magnéticos netos de los electrones con espín hacia arriba no son eliminados completamente por los electrones con espín hacia abajo. Esto puede ocurrir porque los centros magnéticos tienen diferentes números de electrones no apareados ($NiMnO_3$), ya que el número de sitios magnéticos alineados en una dirección es mayor que el número alineado en la otra dirección ($Y_3Fe_5O_{12}$), o debido a ambas condiciones (Fe_3O_4). Como no se eliminan los momentos magnéticos, las propiedades de los materiales ferrimagnéticos son similares a las propiedades de los materiales ferromagnéticos.


PIÉNSELO UN POCO

¿Piensa que las interacciones espín-espín de electrones no apareados en átomos adyacentes de una sustancia se ven afectadas por la distancia interatómica?

Los ferromagnetos, ferrimagnetos y antiferromagnetos se vuelven paramagnéticos cuando se calientan por encima de una temperatura crítica. Esto sucede cuando la energía térmica es suficiente para superar las fuerzas que determinan las direcciones de espín de los electrones. A esta temperatura se le llama *temperatura de Curie*, T_C, para los ferromagnetos y ferrimagnetos, y *temperatura de Néel*, T_N, para los antiferromagnetos.

23.2 COMPLEJOS METÁLICOS DE TRANSICIÓN

Los metales de transición ocurren en muchas formas moleculares interesantes e importantes. Las especies que son ensambles de un ion de metal de transición central enlazado a un grupo de moléculas o iones circundantes, como $[Ag(NH_3)_2]^+$ y $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, se conocen como **complejos metálicos**, o simplemente *complejos*.* Si el complejo tiene una carga neta, por lo regular se denomina *ion complejo*. (Sección 17.5) Los compuestos que contienen complejos se conocen como **compuestos de coordinación**.

Las moléculas o los iones que se enlazan al ion metálico en un complejo se conocen como **ligandos** (de la palabra latina *ligare*, "enlazar"). Por ejemplo, hay dos ligandos NH_3 enlazados al Ag^+ en el complejo iónico $[Ag(NH_3)_2]^+$, y seis ligandos H_2O enlazados al Fe^{3+} en $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Cada ligando funciona como una base de Lewis y, así, dona un par de electrones para formar un enlace metalligando. (Sección 16.11) Entonces, cada ligando tiene al menos un par de electrones de valencia no compartido. Cuatro de los ligandos encontrados con mayor frecuencia,

$$:\ddot{O}(H)-H \qquad :N(H)(H)-H \qquad :\ddot{\underset{..}{Cl}}:^- \qquad :C\equiv N:^-$$

demuestran que la mayoría de los ligandos son moléculas polares o aniones. Al formar un complejo, se dice que los ligandos *se coordinan* al metal.


PIÉNSELO UN POCO

¿La interacción entre un ligando de amoniaco y un catión metálico es una interacción ácido-base de Lewis? Si lo es, ¿cuál especie actúa como el ácido de Lewis?

*La mayoría de los compuestos de coordinación examinados en este capítulo contienen iones metálicos de transición; no obstante, los iones de otros metales también pueden formar complejos.

TABLA 23.3 • Propiedades de algunos complejos de cobalto(III) con amoniaco

Formulación original	Color	Iones por unidad fórmula	Iones Cl^- "libres" por unidad fórmula	Formulación moderna
$CoCl_3 \cdot 6\,NH_3$	Anaranjado	4	3	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
$CoCl_3 \cdot 5\,NH_3$	Púrpura	3	2	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$CoCl_3 \cdot 4\,NH_3$	Verde	2	1	*trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
$CoCl_3 \cdot 4\,NH_3$	Violeta	2	1	*cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

El desarrollo de la química de coordinación: Teoría de Werner

Debido a que los compuestos de los metales de transición presentan hermosos colores, la química de estos elementos cautivó en gran medida a los químicos, incluso antes de que surgiera la tabla periódica. A finales del siglo XVIII y durante el siglo XIX se aislaron y estudiaron muchos compuestos de coordinación que mostraron propiedades enigmáticas desde la perspectiva de las teorías de enlaces de aquella época. Por ejemplo, la ▲ **TABLA 23.3** presenta una serie de compuestos de $CoCl_3$–NH_3 que tienen colores sorprendentemente distintos. Observe que las especies tercera y cuarta tienen colores distintos aun cuando la fórmula asignada originalmente fue la misma para ambas, $CoCl_3 \cdot 4NH_3$.

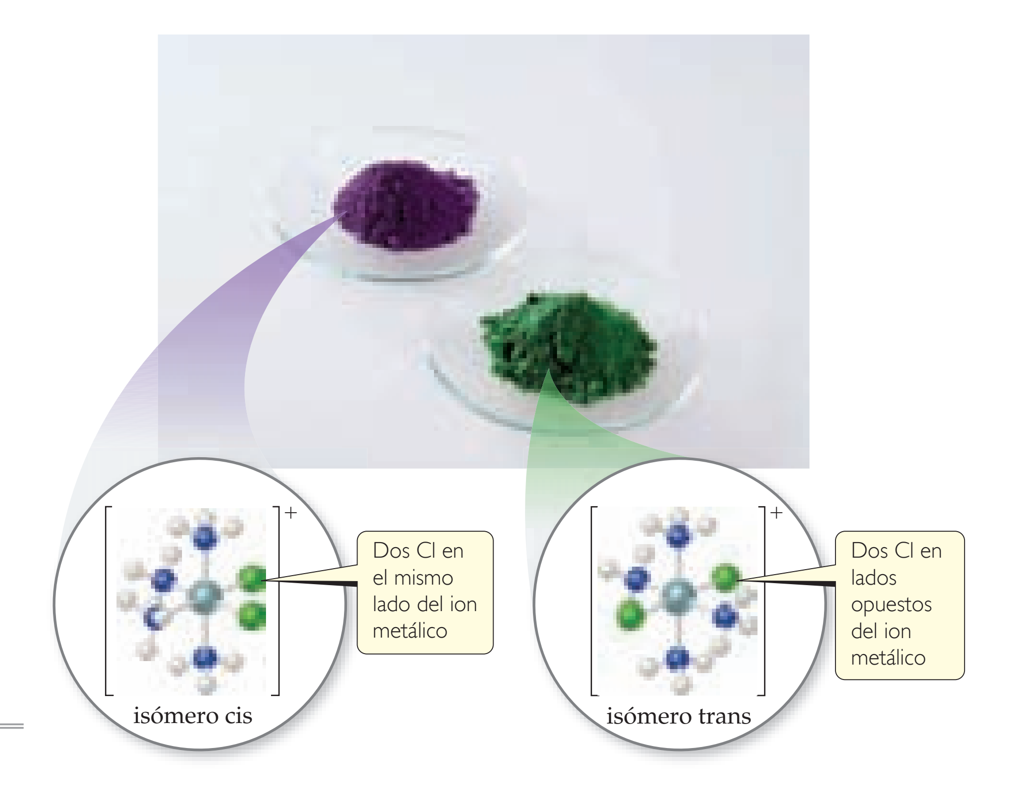
Las formulaciones modernas de los compuestos en la tabla 23.3 se basan en diversas líneas de evidencia experimental. Por ejemplo, los cuatro compuestos son electrolitos fuertes (Sección 4.1), pero producen diferentes números de iones cuando se disuelven en agua. La disolución de $CoCl_3 \cdot 6\,NH_3$ en agua forma cuatro iones por unidad fórmula ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$ más tres iones Cl^-), mientras que el $CoCl_3 \cdot 5\,NH_3$ genera solo tres iones por unidad fórmula ($[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ y dos iones Cl^-). Además, la reacción de los compuestos de nitrato de plata acuoso en exceso ocasiona la precipitación de cantidades diferentes de $AgCl(s)$. Cuando $CoCl_3 \cdot 6\,NH_3$ se trata con $AgNO_3(ac)$ en exceso, se producen 3 moles de $AgCl(s)$ por cada mol de complejo, lo que significa que los tres iones Cl^- en el complejo pueden reaccionar para formar $AgCl(s)$. En cambio, cuando $CoCl_3 \cdot 5\,NH_3$ se trata con $AgNO_3(ac)$ en exceso, solo se precipitan 2 moles de $AgCl(s)$ por cada mol de complejo, lo que indica que uno de los iones Cl^- en el complejo no reacciona. Estos resultados se resumen en la tabla 23.3.

En 1893 el químico suizo Alfred Werner (1866-1919) propuso una teoría que explicó con éxito las observaciones de la tabla 23.3. Esta teoría se volvió el fundamento para comprender la química de coordinación, y Werner propuso que cualquier ion metálico presenta valencias primarias y secundarias. La *valencia primaria* es el estado de oxidación del metal, la cual es +3 para los complejos de la tabla 23.3. (Sección 4.4) La *valencia secundaria* es el número de átomos enlazados al ion metálico, al que también se le llama **número de coordinación**. Para estos complejos de cobalto, Werner dedujo un número de coordinación de 6 con los ligandos en un arreglo octaédrico alrededor del ion Co^{3+}.

La teoría de Werner brindó una hermosa explicación para los resultados de la tabla 23.3. Las moléculas de NH_3 son ligandos que están unidos al ion Co^{3+}; si hay menos de seis moléculas de NH_3, los ligandos restantes son iones Cl^-. El metal central y los ligandos enlazados a él constituyen la **esfera de coordinación** del complejo.

Para escribir la fórmula química de un compuesto de coordinación, Werner sugirió utilizar paréntesis cuadrados para significar la presencia de la esfera de coordinación en cualquier compuesto dado. Por lo tanto, propuso que $CoCl_3 \cdot 6\,NH_3$ y $CoCl_3 \cdot 5\,NH_3$ se escriben de mejor forma como $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ y $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, respectivamente. Además propuso que los iones cloruro que son parte de la esfera de coordinación están enlazados con tanta fuerza que no se disocian cuando el complejo se disuelve en agua. Así, la disolución de $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ en agua produce un ion $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ y dos iones Cl^-.

Las ideas de Werner también explicaron por qué hay dos formas diferentes de $CoCl_3 \cdot 4\,NH_3$. Utilizando los postulados de Werner, se escriben las fórmulas como $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. Como se muestra en la ▶ **FIGURA 23.7**, hay dos maneras distintas de enlazar los ligandos en el complejo $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, llamadas formas cis y trans. En la forma *cis*, los dos ligandos cloruro ocupan vértices adyacentes del arreglo octaédrico. En el



▶ **FIGURA 23.7 Isómeros del $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.** El isómero cis es violeta y el isómero trans es verde.

trans-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ los dos cloruros se encuentran en posiciones opuestas entre sí. Esta diferencia en las posiciones de los ligandos Cl conduce a los dos compuestos, uno violeta y uno verde.

El conocimiento que Warner aportó acerca de los enlaces en los compuestos de coordinación es aún más notable cuando se observa que su teoría es anterior a las ideas de Lewis sobre enlaces covalentes ¡por más de 20 años! Debido a su enorme contribución a la química de coordinación, en 1913 Werner obtuvo el Premio Nobel de Química.

EJERCICIO RESUELTO 23.1 Identificación de la esfera de coordinación de un complejo

El paladio(II) tiende a formar complejos con un número de coordinación de 4. Un compuesto tiene la constitución $PdCl_2 \cdot 3\,NH_3$. ***a***) Escriba la fórmula para este compuesto que mejor muestre la estructura de coordinación. ***b***) Cuando una disolución acuosa del compuesto se trata con $AgNO_3(ac)$ en exceso, ¿cuántos moles de $AgCl(s)$ se forman por mol de $PdCl_2 \cdot 3\,NH_3$?

SOLUCIÓN

Análisis Se cuenta con el número de coordinación del Pd(II) y una fórmula química que indica que el complejo contiene NH_3 y Cl^-. Se pide determinar ***a***) qué ligandos están unidos al Pd(II) en el compuesto y ***b***) cómo se comporta el compuesto frente al $AgNO_3$ en disolución acuosa.

Estrategia ***a***) Debido a su carga, los iones Cl^- pueden estar en la esfera de coordinación, donde están enlazados directamente al metal, o fuera de la esfera de coordinación, donde están enlazados iónicamente al complejo. Los ligandos NH_3 son eléctricamente neutros, deben estar en la esfera de coordinación, si se suponen cuatro ligandos enlazados al ion Pd(II). ***b***) Los cloruros que se encuentran en la esfera de coordinación no precipitan como AgCl.

Solución

a) Por analogía con los complejos de amoniaco del cobalto(III), que se muestran en la figura 23.7, se predice que los NH_3 son ligandos enlazados al ion Pd(II). El cuarto ligando alrededor del Pd(II) es un ion cloruro. El segundo ion cloruro no es un ligando; solo funciona como un *contraión* (un ion no coordinado que balancea la carga) en el compuesto. Se concluye que la fórmula que mejor muestra la estructura es $[Pd(NH_3)_3Cl]Cl$.

b) Solo el no ligando Cl^- puede reaccionar, entonces se espera producir 1 mol de $AgCl(s)$ por mol de complejo. La ecuación balanceada es

$$[Pd(NH_3)_3Cl]Cl(ac) + AgNO_3(ac) \longrightarrow [Pd(NH_3)_3Cl]NO_3(ac) + AgCl(s)$$

Esta es una reacción de metátesis (Sección 4.2) en la cual uno de los cationes es el ion complejo $[Pd(NH_3)_3Cl]^+$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga el número de iones producidos por unidad fórmula en una disolución acuosa de $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$.

Respuesta: tres $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ y dos Cl^-

Enlace metal-ligando

El enlace entre un ligando y un ion metálico es una interacción ácido-base de Lewis. Debido a que los ligandos tienen disponibles pares de electrones, pueden funcionar como bases de Lewis (donadoras de pares de electrones). Los iones metálicos (en particular los iones de metales de transición) tienen orbitales de valencia vacíos, así que pueden actuar como ácidos de Lewis (receptores de pares de electrones). Podemos visualizar el enlace entre el ion metálico y el ligando como el resultado de compartir un par de electrones inicialmente en el ligando:

$$Ag^+(ac) + 2\ {:}NH_3(ac) \longrightarrow \left[H_3N{:}Ag{:}NH_3\right]^+(ac) \qquad [23.1]$$

La formación de enlaces metal-ligando pueden alterar notablemente las propiedades observadas en el ion metálico. Un complejo metálico es una especie química distinta que tiene propiedades físicas y químicas diferentes a las del ion metálico y a las de los ligandos que lo conforman. Por ejemplo, la ▼ **FIGURA 23.8** muestra el cambio de color que ocurre cuando se mezclan disoluciones acuosas de NCS^- (sin color) y Fe^{3+} (amarillo) para formar $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$.

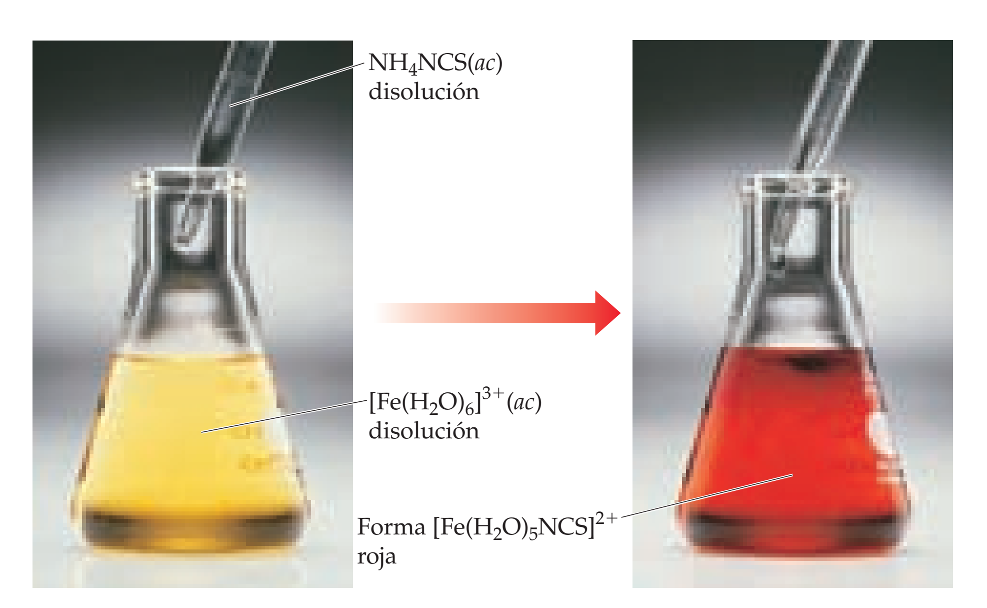
La formación del complejo también puede cambiar significativamente otras propiedades de los iones metálicos, como su capacidad de oxidación o reducción. Por ejemplo, el ion plata se reduce con facilidad en agua,

$$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = +0.799\ V \qquad [23.2]$$

pero el ion $[Ag(CN)_2]^-$ no se reduce tan fácilmente porque la formación de complejos mediante iones CN^- estabiliza la plata en el estado de oxidación +1:

$$[Ag(CN)_2]^-(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s) + 2\,CN^-(ac) \qquad E° = -0.31\ V \qquad [23.3]$$

Los iones metálicos hidratados son complejos en los cuales el ligando es agua. Así, el $Fe^{3+}(ac)$ consiste en gran medida en $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. (Sección 16.11) Es importante darse cuenta de que los ligandos pueden experimentar reacción. Por ejemplo, en la figura 16.16 se



◄ **FIGURA 23.8 Reacción de $Fe^{3+}(ac)$ y $NCS^-(ac)$.**

vio que una molécula de agua en $[Fe(H_2O)_6]^{3+}(ac)$ puede desprotonarse para producir $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}(ac)$ y $H^+(ac)$. El ion hierro retiene su estado de oxidación; el ligando de hidróxido coordinado, con una carga 1−, reduce la carga del complejo a 2+. Los ligandos también pueden ser desplazados de la esfera de coordinación mediante otros ligandos, si los ligandos de entrada se amarran más fuertemente al ion metálico que los originales. Por ejemplo, los ligandos como NH_3, NCS^- y CN^- pueden reemplazar al H_2O en la esfera de coordinación de los iones metálicos.



PIÉNSELO UN POCO

Escriba una ecuación química balanceada para la reacción que ocasiona el cambio de color en la figura 23.8.

Cargas, números de coordinación y geometrías

La carga de un complejo es la suma de las cargas en el metal y en los ligandos. En $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ se puede deducir la carga del ion complejo si se conoce que la carga del ion sulfato es 2−. Como el compuesto es eléctricamente neutro, el ion complejo debe tener una carga 2+, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Luego puede utilizarse la carga del ion complejo para deducir el número de oxidación del cobre. Como los ligandos NH_3 son moléculas neutras, el número de oxidación del cobre debe ser +2:

$$+2 + 4(0) = +2$$
$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

EJERCICIO RESUELTO 23.2 Cómo determinar el número de oxidación de un metal en un complejo

¿Cuál es el número de oxidación del metal en $[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$?

SOLUCIÓN

Análisis Se cuenta con la fórmula química de un compuesto de coordinación y se pide determinar el número de oxidación de su átomo metálico.

Estrategia Para determinar el número de oxidación del Rh, es necesario definir las cargas proporcionadas por los otros grupos. La carga general es cero, así que el número de oxidación del metal debe equilibrar la carga debida al resto del compuesto.

Solución El grupo NO_3 es el anión nitrato, el cual tiene una carga de 1−. Los ligandos NH_3 son neutros y el Cl es un ion cloruro coordinado, el cual tiene una carga 1−. La suma de todas las cargas debe ser cero.

$$x + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0$$
$$[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$$

Por lo tanto, el número de oxidación del rodio, *x*, debe ser +3.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la carga del complejo formado por un ion metálico de platino(II) rodeado por dos moléculas de amoniaco y dos iones bromuro?

Respuesta: cero

EJERCICIO RESUELTO 23.3 Cómo determinar la fórmula de un ion complejo

Un ion complejo contiene cromo(III) enlazado a cuatro moléculas de agua y a dos iones cloruro. ¿Cuál es la fórmula y carga de este ion?

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene un metal, su número de oxidación y el número de ligandos de cada tipo en un ion complejo que contiene el metal, y se pide escribir la fórmula química y la carga del ion.

Estrategia Primero se escribe el metal, y después los ligandos. Se pueden emplear las cargas del ion metálico y de los ligandos para determinar la carga del ion complejo. El estado de oxidación del metal es +3, el agua no tiene carga, y el cloruro tiene una carga 1−.

Solución

$$\begin{array}{c} +3 + 4(0) + 2(-1) = +1 \\ \searrow \quad \downarrow \quad \swarrow \\ Cr(H_2O)_4Cl_2 \end{array}$$

La carga del ion es 1+, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula del complejo descrito en el ejercicio de práctica que acompaña al ejercicio resuelto 23.2.

Respuesta: $[Pt(NH_3)_2Br_2]$

Recuerde que el número de átomos enlazados directamente al átomo metálico en un complejo se llama *número de coordinación* del complejo. Así, el ion plata en $[Ag(NH_3)_2]^+$ tiene un número de coordinación de 2, y el ion cobalto tiene un número de coordinación de 6 en los cuatro complejos de la tabla 23.3.

A ciertos iones metálicos solo se les ha observado un número de coordinación. Por ejemplo, el número de coordinación del cromo(III) y el cobalto(III) invariablemente es 6, y el del platino(II) siempre es 4. Sin embargo, en la mayoría de los metales el número de coordinación es diferente para distintos ligandos. En estos complejos, los números de coordinación más comunes son 4 y 6.

El número de coordinación de un ion metálico con frecuencia se ve influido por los tamaños relativos del ion metálico y de los ligandos. Cuanto más grande es el ligando, menos de ellos pueden coordinarse con el ion metálico. Entonces, el hierro(III) puede coordinarse con seis fluoruros en $[FeF_6]^{3-}$, pero solo se coordina con cuatro cloruros en el $[FeCl_4]^-$.

Los ligandos que transfieren carga negativa considerable al metal también producen números de coordinación reducidos. Por ejemplo, seis moléculas de amoniaco pueden coordinarse con níquel(II) para formar $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, pero solo cuatro iones cianuros pueden coordinarse con este ion, formando $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Los complejos en los cuales el número de coordinación es 4 tienen dos geometrías comunes, la tetraédrica y la cuadrada plana (▶ **FIGURA 23.9**). La geometría tetraédrica es la más común de las dos y es especialmente frecuente entre los metales que no son de transición. La geometría cuadrada plana es característica de los iones de metales de transición con ocho electrones *d* en la capa de valencia, como el caso del platino(II) y el oro(III).

La gran mayoría de complejos en los cuales el número de coordinación es 6 tienen una geometría octaédrica. El octaedro, el cual tiene ocho caras y seis vértices, en general se representa como un cuadrado con ligandos por arriba y por debajo del plano, como en la ▼ **FIGURA 23.10**. Sin

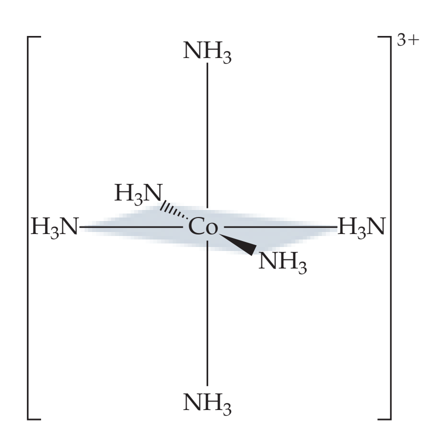
IMAGINE

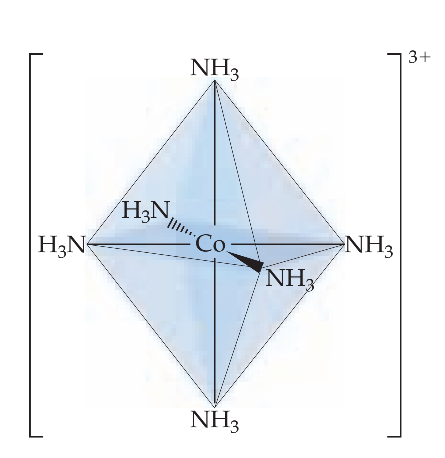
¿Cuál es el valor del ángulo de enlace del NH_3-Zn-NH_3? ¿Y del ángulo de enlace del NH_3-Pt-NH_3?

$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ tetraédrica

$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ cuadrada plana

▲ **FIGURA 23.9 En los complejos con número de coordinación 4, la geometría molecular puede ser tetraédrica o cuadrada plana.**





◀ **FIGURA 23.10 En complejos con número de coordinación 6, la geometría molecular casi siempre es octaédrica.** Se muestran dos representaciones de geometría octaédrica.

embargo, recuerde que los seis vértices del octaedro son geométricamente equivalentes. (Sección 9.2) El octaedro también se visualiza como dos pirámides cuadradas que comparten la misma base cuadrada.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son las geometrías que se asocian más comúnmente con
a) el número de coordinación 4,
b) el número de coordinación 6?

23.3 LIGANDOS COMUNES EN LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN

El átomo del ligando que se enlaza al ion metálico central en un complejo de coordinación se llama **átomo donador** del ligando. Los ligandos que solo tienen un átomo donador se conocen como **ligandos monodentados** (el término proviene del latín y significa "un diente"). Estos ligandos pueden ocupar un solo sitio en una esfera de coordinación. Los ligandos que tienen dos átomos donadores son **ligandos bidentados** (dos dientes), y aquellos con tres o más átomos donadores son **ligandos polidentados** (muchos dientes). En las especies bidentadas y polidentadas, los múltiples átomos donadores pueden enlazarse simultáneamente al ion metálico y, por consiguiente, ocupar dos o más sitios en una esfera de coordinación. La ▼ **TABLA 23.4** da ejemplos de los tres tipos de ligandos.

Debido a que los ligandos bidentados y polidentados parecen sujetar al metal entre dos o más átomos donadores, también se les conoce como **agentes quelantes** (de la palabra griega *chele*, que significa pinza).

TABLA 23.4 • Algunos ligandos comunes

Tipos de ligando	Ejemplos
Monodentado	$H_2\ddot{O}:$ Agua; $:\ddot{F}:^-$ Ion fluoruro; $[:C\equiv N:]^-$ Ion cianuro; $[:\ddot{O}-H]^-$ Ion hidróxido
	$:NH_3$ Amoniaco; $:\ddot{Cl}:^-$ Ion cloruro; $[:\ddot{S}=C=\ddot{N}:]^-$ (o) Ion tiocianato; $[:\ddot{O}-\ddot{N}=\ddot{O}:]^-$ (o) Ion nitrito
Bidentado	$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$ Etilendiamina (en); Bipiridina (bipi o bpy); *Orto*-fenantrolina (*o*-fen); $[C_2O_4]^{2-}$ Ion oxalato; $[CO_3]^{2-}$ Ion carbonato
Polidentado	$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$ Dietilentriamina; $[O_3P-O-PO_2-O-PO_3]^{5-}$ Ion trifosfato
	$[(^-OOC-CH_2)_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}(CH_2-COO^-)_2]^{4-}$ Ion etilendiamintetraacetato ($EDTA^{4-}$)

$[Co(en)_3]^{3+}$

◄ **FIGURA 23.11 El ion $[Co(en)_3]^{3+}$.** El ligando es etilendiamina.

Un agente quelante común es el ligando bidentado *etilendiamina*, abreviado en:

$$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$$

en el cual cada átomo de nitrógeno donador tiene un par electrónico no enlazado. Estos átomos donadores están lo suficientemente separados para permitir que ambos se unan al ion metálico en posiciones adyacentes. En la ▲ **FIGURA 23.11** se muestra el ion complejo $[Co(en)_3]^{3+}$, el cual contiene tres ligandos etilendiamina en la esfera de coordinación octaédrica del cobalto(III). Observe que en la imagen de la derecha, la etilendiamina está escrita en notación abreviada como dos átomos de nitrógeno conectados por un arco.

El ion etilendiaminotetraacetato, $[EDTA]^{4-}$, es un ligando polidentado importante que tiene seis átomos donadores. Este puede envolver un ion metálico utilizando los seis átomos donadores, como se muestra en la ► **FIGURA 23.12**, aunque algunas veces se enlaza a un metal utilizando solo cinco de sus átomos donadores.

En general, los complejos formados por ligandos quelantes (es decir, ligandos bidentados y polidentados) son más estables que los complejos formados por ligandos monodentados relacionados. Las constantes de formación de equilibrio para $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ y $[Ni(en)_3]^{2+}$ ilustran esta observación:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(ac) + 6\,NH_3(ac) \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}(ac) + 6\,H_2O(l)$$
$$K_f = 1.2 \times 10^9 \qquad [23.4]$$

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(ac) + 3\,en(ac) \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+}(ac) + 6\,H_2O(l)$$
$$K_f = 6.8 \times 10^{17} \qquad [23.5]$$

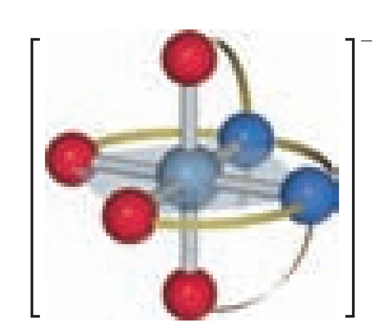
Aunque el átomo donador es nitrógeno en ambos casos, el $[Ni(en)_3]^{2+}$ tiene una constante de formación que es más de 10^8 veces mayor que la de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. El hecho de que las constantes de formación de los ligandos bidentados y polidentados sean en general mayores que las de los ligandos monodentados correspondientes se denomina **efecto quelato**, y se examina en la sección "Una mirada de cerca" de la página 977.

Los agentes quelantes con frecuencia se utilizan para prevenir una o más de las reacciones convencionales de un ion metálico, sin eliminar al ion de la disolución. Por ejemplo, un ion metálico que interfiere con un análisis químico con frecuencia hace que este forme un complejo y se elimine así su interferencia. En cierto sentido, el agente quelante oculta al ion metálico. Por esta razón, los científicos algunas veces se refieren a estos ligandos como *agentes secuestrantes*.

Los ligandos fosfatos como el tripolifosfato de sodio, $Na_5[OPO_2OPO_2\ OPO_3]$, se utilizan para secuestrar iones como Ca^{2+} y Mg^{2+} del agua dura, para que estos iones no interfieran con la acción del jabón o los detergentes.

Los agentes quelantes se emplean en muchos alimentos preparados, como aderezos para ensaladas y postres congelados, para formar complejos con las trazas de iones metálicos que catalizan las reacciones de descomposición. Los agentes quelantes se utilizan en medicina para eliminar iones de metales pesados tóxicos que se han ingerido, como Hg^{2+}, Pb^{2+} y Cd^{2+}. Por ejemplo, un método para tratar el envenenamiento por plomo es administrar $Na_2[Ca(EDTA)]$. El EDTA forma un quelato con el plomo, lo que permite eliminarlo del cuerpo a través de la orina.

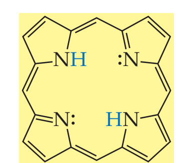
$[EDTA]^{4-}$



▲ **FIGURA 23.12 El ligando $EDTA^{4-}$ (arriba) y el ion complejo $[Co(EDTA)]^-$ (abajo).** El ligando es el ion etilendiaminotetraacetato polidentado, el cual tiene seis átomos donadores, dos N y cuatro O.

IMAGINE

¿Cuál es el número de coordinación del ion metálico en el hemo b? ¿Y en la clorofila a?



Porfina

Hemo b

Clorofila a

▲ **FIGURA 23.13 Porfina y dos porfirinas, hemo b y clorofila a.** Los iones Fe(II) y Mg(II) reemplazan a los dos átomos de H azules en la porfina y se enlazan con los cuatro nitrógenos en el hemo b y la clorofila a, respectivamente.



PIÉNSELO UN POCO

El cobalto(III) tiene un número de coordinación de 6 en todos sus complejos. ¿El ion carbonato es un ligando monodentado o bidentado en el ion $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$?

Metales y quelatos en los sistemas vivos

Diez de los 29 elementos conocidos como necesarios para la vida humana son metales de transición. (Sección 2.7, “La química y la vida: Elementos necesarios para los organismos vivos”) Estos diez elementos —V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo y Cd—, forman complejos con una variedad de grupos presentes en los sistemas biológicos.

Aunque nuestro cuerpo requiere solo pequeñas cantidades de metales, las deficiencias pueden ocasionar enfermedades graves. Por ejemplo, una deficiencia de manganeso provoca desórdenes convulsivos. Algunos pacientes epilépticos se han beneficiado de la adición de manganeso en sus dietas.

Entre los agentes quelantes más importantes de la naturaleza se encuentran aquellos derivados de la molécula *porfina* (◄ **FIGURA 23.13**). Esta molécula se coordina con un metal utilizando sus cuatro átomos de nitrógeno como donadores. Una vez que la porfina se enlaza a un ion metálico, se desplazan los dos átomos de H que aparecen enlazados al nitrógeno, para así formar complejos llamados **porfirinas**. Dos importantes porfirinas son el *hemo*, en el cual el ion metálico es el Fe(II), y la *clorofila*, con un ion central de Mg(II).

La ▼ **FIGURA 23.14** muestra una estructura esquemática de la mioglobina, una proteína que contiene un grupo hemo. La mioglobina es una *proteína globular*, una que se pliega hasta adoptar una forma compacta, casi esférica. La mioglobina se encuentra en las células del músculo esquelético, en particular en las focas, ballenas y marsopas. Esta almacena el oxígeno en las células, una molécula de O_2 por mioglobina, hasta que se necesita para las actividades metabólicas. La hemoglobina, la proteína que transporta oxígeno en la sangre humana, está formada por cuatro subunidades que contienen hemo, las cuales son muy similares a la mioglobina. Una hemoglobina puede ligarse a cuatro moléculas de O_2.

En la mioglobina y en la hemoglobina, el hierro está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno de una porfirina y a un átomo de nitrógeno de la cadena proteínica (► **FIGURA 23.15**). En la hemoglobina, la sexta



▲ **FIGURA 23.14 Mioglobina.** Este diagrama de la cinta no muestra a la mayoría de los átomos.

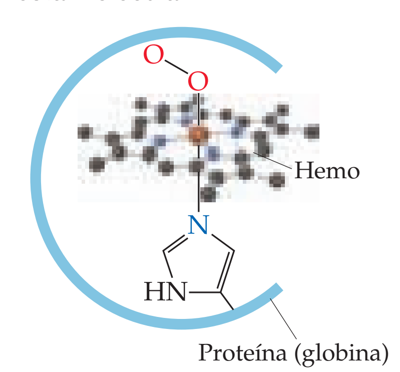
posición alrededor del hierro está ocupada por O_2 (en la oxihemoglobina, la forma roja brillante) o por agua (en la desoxihemoglobina, la forma roja púrpura). (La forma oxi es la que se muestra en la figura 23.15).

El monóxido de carbono es venenoso porque la constante de enlace de equilibrio de la hemoglobina humana para el CO es casi 210 veces más grande que para el O_2. Como resultado, una cantidad relativamente pequeña de CO puede desactivar una fracción sustancial de la hemoglobina en la sangre. Por ejemplo, una persona que respira aire que solo contiene 0.1% de CO adquiere en pocas horas una cantidad suficiente de CO para convertir 60% de la hemoglobina (Hb) a COHb, reduciendo así en 60% la capacidad normal de la sangre como transportadora de oxígeno.

En condiciones normales, un no fumador que respira aire limpio tiene cerca de 0.3 a 0.5% de COHb en su sangre. Esta cantidad aparece principalmente debido a la producción de pequeñas cantidades de CO durante la química corporal normal y de una pequeña cantidad de CO presente en el aire limpio. La exposición a más altas concentraciones de CO hace que se incremente el nivel de COHb, lo cual deja pocos sitios de Hb para que el O_2 pueda ligarse. Si es muy alto el nivel de COHb, entonces el transporte de oxígeno se ve fuertemente afectado y puede ocurrir la muerte. Como el CO es incoloro e inodoro, el envenenamiento por CO sucede con muy poca advertencia. Los sitios de combustión inadecuadamente ventilados, como las linternas de queroseno y las estufas, son un riesgo potencial para la salud.

IMAGINE

¿En dónde se ligaría el CO en esta molécula?



▲ **FIGURA 23.15 Esfera de coordinación de los hemos en la oximioglobina y en la oxihemoglobina.**

UNA MIRADA DE CERCA

LA ENTROPÍA Y EL EFECTO QUELATO

En la sección 19.5 se aprendió que los procesos químicos se ven favorecidos por cambios de entropía positivos y por cambios de entalpía negativos. La estabilidad especial asociada con la formación de quelatos, conocida como *efecto quelato*, se explica comparando los cambios de entropía que ocurren con ligandos monodentados con los cambios de entropía que suceden con ligandos polidentados.

Se puede iniciar con la reacción en la cual dos ligandos H_2O del complejo de Cu(II) cuadrado plano, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ son reemplazados por ligandos NH_3 monodentados a 27 °C:

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+}(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

$$\Delta H° = -46\text{ kJ};\quad \Delta S° = -8.4\text{ J/K};\quad \Delta G° = -43\text{ kJ}$$

Los datos termodinámicos dan información sobre las capacidades relativas del H_2O y el NH_3 para funcionar como ligandos en esta reacción. En general, el NH_3 se enlaza de una manera más estrecha a los iones metálicos que el H_2O, así que esta reacción de sustitución es exotérmica ($\Delta H < 0$). El enlace más fuerte del ligando NH_3 también ocasiona que el ion $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ sea más rígido, lo cual es probablemente la razón de que $\Delta S°$ sea ligeramente negativo.

Podemos utilizar la ecuación 19.20, $\Delta G° = -RT \ln K$, para calcular la constante de equilibrio de la reacción a 27 °C. El resultado, $K = 3.1 \times 10^7$, indica que el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha, favoreciendo la sustitución de H_2O por NH_3. Así, para este equilibrio el cambio de entalpía, $\Delta H° = -46$ kJ, es grande y lo suficientemente negativo para superar el cambio de entropía, $\Delta S° = -8.4$ J/K.

Ahora se utilizará un solo ligando bidentado etilendiamina en nuestra reacción por sustitución:

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+}(ac) + en(ac) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

$$\Delta H° = -54\text{ kJ};\ \Delta S° = +23\text{ J/K};\ \Delta G° = -61\text{ kJ}$$

El ligando en se enlaza un poco más intensamente al ion Cu^{2+} que los dos ligandos NH_3, así que el cambio de entalpía aquí (−54 kJ) es ligeramente más negativo que para el $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ (−46 kJ). Sin embargo, existe una gran diferencia en el cambio de entropía: $\Delta S°$ es −8.4 J/K para la reacción del NH_3, pero +23 J/K para la reacción en. Se puede explicar el valor de $\Delta S°$ positivo mediante los conceptos estudiados en la sección 19.3. Debido a que un solo ligando en ocupa dos sitios de coordinación, se liberan dos moléculas de H_2O cuando se enlaza un ligando en. Por lo tanto, hay tres moléculas producto en la reacción, pero solo dos moléculas de reactivos. El mayor número de moléculas producto origina el cambio positivo de entropía para el equilibrio.

El valor ligeramente más negativo de $\Delta H°$ para la reacción en (−54 kJ contra −46 kJ), aunado al cambio de entropía positivo, da lugar a un valor mucho más negativo de $\Delta G°$ (−61 kJ para en, −43 para NH_3) y como consecuencia una constante de equilibrio más grande: $K = 4.2 \times 10^{10}$.

Es posible combinar nuestras dos ecuaciones empleando la ley de Hess (Sección 5.6) para calcular los cambios de entalpía, entropía y energía libre que ocurren para en al reemplazar el amoniaco como ligandos en Cu(II):

$$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}(ac) + en(ac) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}(ac) + 2\,NH_3(ac)$$

$$\Delta H° = (-54\text{ kJ}) - (-46\text{ kJ}) = -8\text{ kJ}$$

$$\Delta S° = (+23\text{ J/K}) - (-8.4\text{ J/K}) = +31\text{ J/K}$$

$$\Delta G° = (-61\text{ kJ}) - (-43\text{ kJ}) = -18\text{ kJ}$$

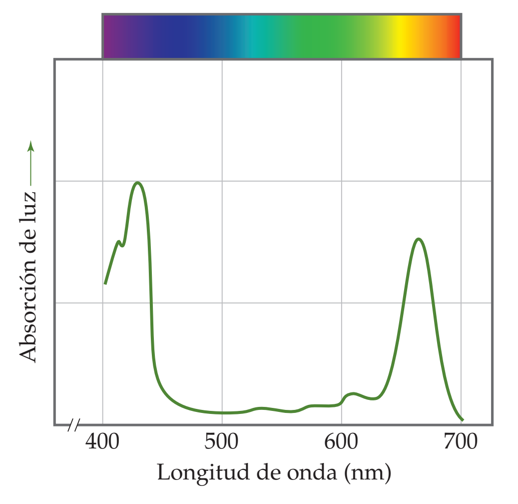
Observe que a 27 °C, la contribución entrópica ($-T\Delta S°$) al cambio de energía libre, $\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$ (ecuación 19.12), es negativa y mayor en magnitud que la contribución entálpica ($\Delta H°$). La constante de equilibrio para el NH_3–reacción en, 1.4×10^3, muestra que el reemplazo del NH_3 por en es termodinámicamente favorable.

El efecto quelato es importante en bioquímica y en biología molecular. La estabilización termodinámica adicional que proporcionan los efectos entrópicos ayuda a estabilizar los complejos biológicos metal-quelato, como las porfirinas, y permite cambios en el estado de oxidación del ion metálico y mantener la integridad estructural del complejo.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 23.31, 23.32, 23.33, 23.98

IMAGINE

¿Cuál pico en esta curva corresponde a la transición de más baja energía por electrón en una molécula de clorofila?



▲ **FIGURA 23.16 Absorción de luz solar por la clorofila.**

Las **clorofilas**, las cuales son porfirinas que contienen Mg(II) (figura 23.13), son los componentes fundamentales en la conversión de energía solar en formas que pueden utilizar los organismos vivos. Este proceso, llamado **fotosíntesis**, ocurre en las hojas de las plantas verdes:

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(ac) + 6\,O_2(g) \qquad [23.6]$$

La formación de 1 mol de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, requiere la absorción de 48 moles de fotones de la luz solar o de otras fuentes de luz. Los pigmentos de las hojas de las plantas que contienen clorofila absorben los fotones. La figura 23.13 muestra que la molécula de clorofila tiene una serie de enlaces dobles alternados, o *conjugados*, en el anillo que rodea al ion metálico. Este sistema de enlaces dobles conjugados hace posible que la clorofila absorba fuertemente la luz en la región visible del espectro. Como muestra la ◀ **FIGURA 23.16**, la clorofila es verde porque absorbe luz roja (absorción máxima a 655 nm) y luz azul (absorción máxima a 430 nm), y transmite luz verde.

La fotosíntesis es la máquina de la naturaleza para la conversión de energía solar, y todos los sistemas vivos de la Tierra dependen de la fotosíntesis para seguir viviendo.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué propiedad del ligando porfina hace posible que la clorofila desempeñe una función en la fotosíntesis de las plantas?

LA QUÍMICA Y LA VIDA

LA BATALLA POR EL HIERRO EN LOS SISTEMAS VIVOS

Los sistemas vivos tienen dificultad para asimilar suficiente hierro para satisfacer sus necesidades nutricionales, por lo que la anemia por deficiencia de hierro es un problema común en los humanos. También es común la clorosis, una deficiencia de hierro en las plantas que hace que estas se pongan amarillas.

Los sistemas vivos tienen dificultad para asimilar el hierro porque la mayoría de los compuestos de hierro que se encuentran en la naturaleza no son muy solubles en agua. Los microorganismos se han adaptado a este problema mediante la secreción de un compuesto que se enlaza al hierro, llamado *sideróforo*, que forma un complejo soluble en agua, extremadamente estable, con el hierro(III). Uno de estos complejos es el *ferricromo* (▶ **FIGURA 23.17**). La intensidad con la que un sideróforo se enlaza al hierro es tan grande que puede extraer hierro de ollas de vidrio para cocción, y de los óxidos de hierro.

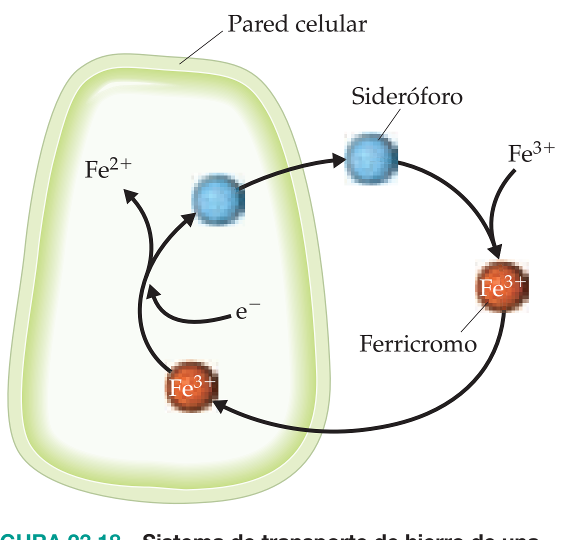
Cuando el ferricromo entra a la célula, el hierro se elimina a través de una reacción catalizada con enzimas que reduce el fuerte ligando hierro(III) a hierro(II), el cual solo es coordinado débilmente por el sideróforo (▶ **FIGURA 23.18**). Así, los microorganismos obtienen hierro al excretar un sideróforo en su entorno inmediato y luego tomar el complejo de hierro resultante hacia el interior de la célula.

En los humanos, el hierro de los alimentos se asimila en el intestino. Una proteína llamada *transferrina* se une al hierro y lo transporta a través de la pared intestinal para distribuirlo a otros tejidos del cuerpo. Un adulto normal tiene aproximadamente 4 g de hierro. En cualquier momento, alrededor de 3 g de este hierro se encuentra en la sangre, principalmente en forma de hemoglobina. La mayor parte del hierro restante es transportado por la transferrina.

Una bacteria que infecta la sangre requiere una fuente de hierro para crecer y reproducirse. La bacteria excreta un sideróforo en la sangre para competir con la transferrina por el hierro. Las constantes de equilibrio para formar el complejo de hierro son aproximadamente iguales en el caso de la transferrina y de los sideróforos. Cuanto más hierro esté disponible para la bacteria, más rápidamente se reproduce y, por consiguiente, más daño causa.

▲ **FIGURA 23.17 Ferricromo.**

Hace varios años, los centros médicos de Nueva Zelanda administraban con regularidad suplementos de hierro a los bebés poco después del nacimiento. Sin embargo, la incidencia de ciertas infecciones bacterianas era ocho veces mayor en aquellos bebés con tratamiento que en



▲ **FIGURA 23.18 Sistema de transporte de hierro de una célula bacteriana.**

los que no lo recibían. Es probable que la presencia de más hierro en la sangre de lo absolutamente necesario facilite que las bacterias obtengan el hierro necesario para crecer y reproducirse.

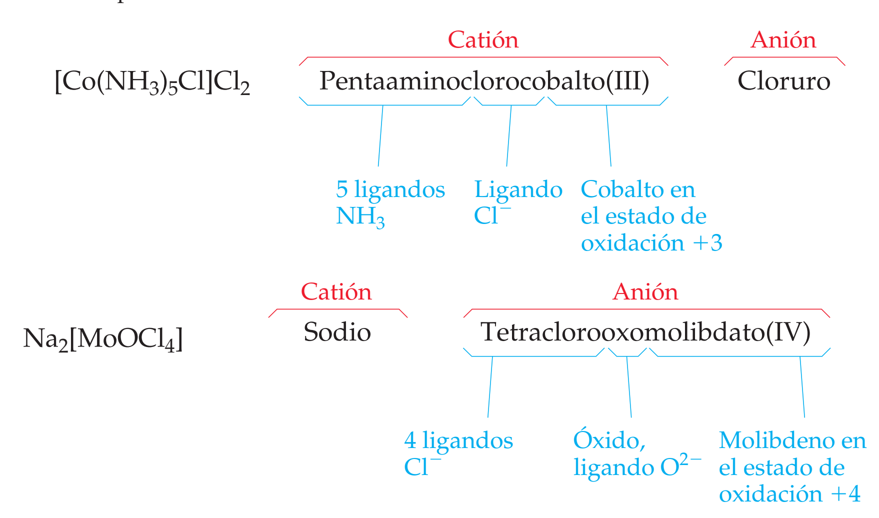
En Estados Unidos es una práctica médica común enriquecer las fórmulas infantiles con hierro en algún momento durante el primer año de vida. Sin embargo, los suplementos de hierro no son necesarios para los bebés que son alimentados con leche materna, ya que esta contiene dos proteínas especializadas, la lactoferrina y la transferrina, las cuales proporcionan hierro suficiente mientras que impiden su disponibilidad a las bacterias. Incluso en el caso de los bebés alimentados con fórmulas infantiles, los suplementos de hierro durante los primeros meses de vida pueden ser adversos.

Para que las bacterias continúen multiplicándose en la sangre, deben sintetizar reservas adicionales de sideróforos. Sin embargo, en las bacterias, la síntesis de sideróforos disminuye cuando la temperatura aumenta por arriba de la temperatura corporal normal de 37 °C, y se detiene completamente a los 40 °C. Esto sugiere que la fiebre en presencia de un microorganismo invasor es un mecanismo que utiliza el cuerpo para privar a las bacterias del hierro.

EJERCICIO RELACIONADO: 23.74

23.4 NOMENCLATURA E ISOMERÍA EN LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Cuando se descubrieron los complejos, se les asignaba el nombre del químico que originalmente los preparó. Algunos de estos nombres aún subsisten, por ejemplo, la sustancia de color rojo oscuro $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ todavía se conoce como sal de Reinecke. Una vez que se comprendieron de manera más completa las estructuras de los complejos, fue posible nombrarlos de forma más sistemática. Ahora con dos sustancias se ilustrará cómo se nombran los compuestos de coordinación:



1. **Para nombrar los complejos que son sales, el nombre del catión se da antes del nombre del anión.** Así, en $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ se nombra el catión $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ y luego el Cl^-.
2. **Al nombrar iones complejos o moléculas, los ligandos se nombran antes del metal. Los ligandos se mencionan en orden alfabético, sin tomar en cuenta sus cargas. Los prefijos que dan el número de ligandos no se consideran parte del nombre del ligando al determinar el orden alfabético.** Así, el ion $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ es pentaaminoclorocobalto(III). (Sin embargo, sea cuidadoso para notar que el metal se escribe primero en la fórmula química).

TABLA 23.5 • Algunos ligandos comunes y sus nombres

Ligando	Nombre en complejos	Ligando	Nombre en complejos
Azida, N_3^-	Azido	Oxalato, $C_2O_4^{2-}$	Oxalato
Bromuro, Br^-	Bromo	Óxido, O^{2-}	Oxo
Cloruro, Cl^-	Cloro	Amoniaco, NH_3	Amino
Cianuro, CN^-	Ciano	Monóxido de carbono, CO	Carbonilo
Fluoruro, F^-	Fluoro	Etilendiamina, en	Etilendiamina
Hidróxido, OH^-	Hidroxo	Piridina, C_5H_5N	Piridina
Carbonato, CO_3^{2-}	Carbonato	Agua, H_2O	Acuo

3. **Los nombres de los ligandos aniónicos finalizan con la letra *o*, pero usualmente los ligandos eléctricamente neutros mantienen el nombre de las moléculas** (▲ TABLA 23.5). Se emplean nombres especiales para el H_2O (acuo), NH_3 (amino) y CO (carbonilo). Por ejemplo, $[Fe(CN)_2(NH_3)_2(H_2O)_2]^+$ es el ion diacuodiaminodicianohierro(III).
4. **Los prefijos griegos (*di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa-*) se utilizan para indicar el número de cada tipo de ligando cuando hay más de uno presente. Si el ligando contiene un prefijo griego (*por ejemplo*, *etilendiamina*), o es polidentado, se emplean los prefijos alternos *bis-*, *tris-*, *tetraquis-*, *pentaquis-* y *hexaquis-* y el nombre del ligando se coloca entre paréntesis.** Por ejemplo, el nombre de $[Co(en)_3]Br_3$ es bromuro de tris(etilendiamina)cobalto(III).
5. **Si el complejo es un anión, su nombre termina en *–ato*.** Por ejemplo, el compuesto $K_4[Fe(CN)_6]$ es hexacianoferrato(II) de potasio y el $[CoCl_4]^{2-}$ es el ion tetraclorocobaltato(II).
6. **El número de oxidación del metal se indica en números romanos entre paréntesis después del nombre del metal.**

Tres ejemplos para aplicar estas reglas son:

$[Ni(NH_3)_6]Br_2$	Bromuro de hexaaminoníquel(II)
$[Co(en)_2(H_2O)(CN)]Cl_2$	Cloruro de acuocianobis(etilendiamina)cobalto(III)
$Na_2[MoOCl_4]$	Tetraclorooxomolibdato(IV) de sodio

EJERCICIO RESUELTO 23.4 Cómo nombrar compuestos de coordinación

Nombre los compuestos: ***a***) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$, ***b***) $K_4[Ni(CN)_4]$.

SOLUCIÓN

Análisis Se tienen las fórmulas químicas de dos compuestos de coordinación y se asignó la tarea de escribir sus nombres.

Estrategia Para escribir el nombre de los complejos se deben determinar los ligandos en los complejos, los nombres de los ligandos y el estado de oxidación del ion metálico. Y después conjuntar la información siguiendo las reglas indicadas en el texto.

Solución

a) Los ligandos son cuatro moléculas de agua (tetraacuo) y dos iones cloruro (dicloro). Asignando todos los números de oxidación conocidos para esta molécula, se observa que el número de oxidación del Cr es +3:

$$+3 + 4(0) + 2(-1) + (-1) = 0$$
$$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$$

Así, se tiene cromo(III). Por último, el anión es cloruro. El nombre del compuesto es

cloruro de tetraacuodiclorocromo(III)

b) El complejo tiene cuatro iones cianuro, CN^-, como ligandos, lo cual se indica como tetraciano, y el estado de oxidación del níquel es cero.

$$4(+1) + 0 + 4(-1) = 0$$
$$K_4[Ni(CN)_4]$$

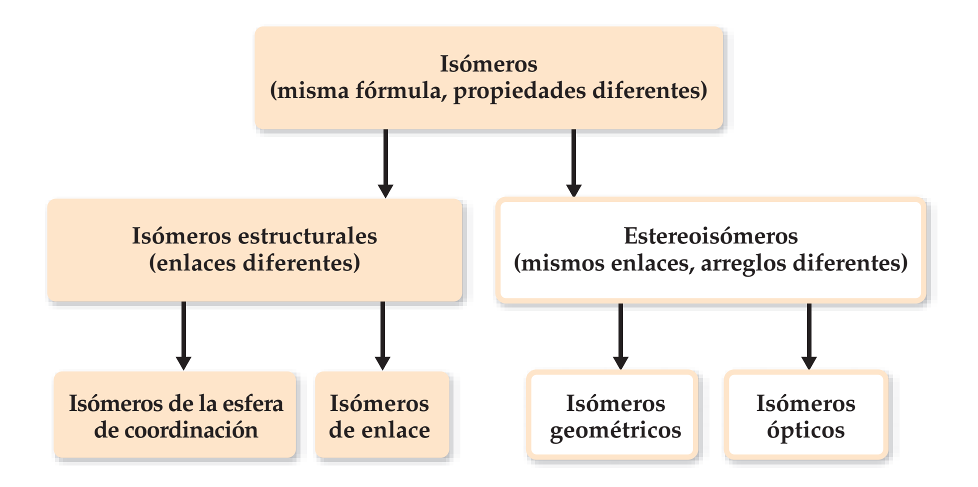
Como el complejo es un anión, el metal se expresa como niquelato (0). Si se unen estas partes y primero se nombra al catión, se tiene

Tetracianoniquelato(0) de potasio

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Nombre los compuestos: ***a***) $[Mo(NH_3)_3Br_3]NO_3$, ***b***) $(NH_4)_2[CuBr_4]$. ***c***) Escriba la fórmula del diacuobis(oxalato)rutenato(III) de sodio.

Respuestas: ***a***) nitrato de triaminotribromomolibdeno(IV), ***b***) tetrabromocuprato(II) de amonio, ***c***) $Na[Ru(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$



◀ **FIGURA 23.19 Formas de isomería en los compuestos de coordinación.**

Isomería

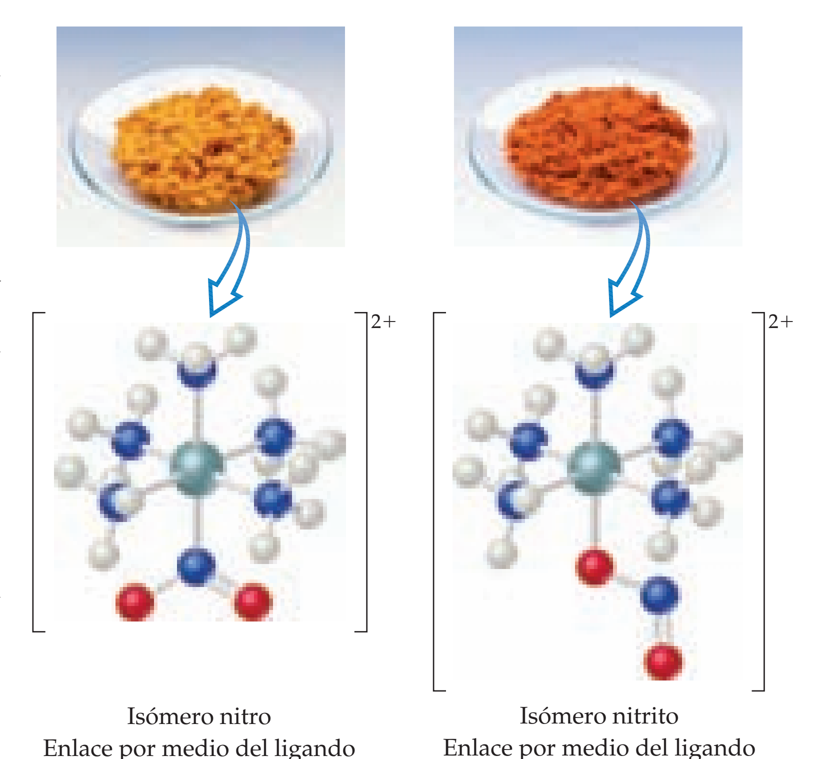
Cuando dos o más compuestos tienen la misma composición pero un arreglo diferente de átomos, los llamamos **isómeros**. (Sección 2.9) Aquí se consideran dos tipos principales de isómeros en compuestos de coordinación: **isómeros estructurales** (los cuales tienen diferentes enlaces) y los **estereoisómeros** (los cuales tienen los mismos enlaces pero distintas formas en las que los ligandos ocupan el espacio que rodea al metal central). Cada una de estas clases también tiene subclases, como se muestra en la ▲ **FIGURA 23.19**.

Isomería estructural

En la química de coordinación se conocen muchos tipos de isomería estructural, incluyendo los dos indicados en la figura 23.19: isomería de enlace e isomería de la esfera de coordinación. La **isomería de enlace** es un tipo relativamente raro pero interesante que se presenta cuando un ligando en particular es capaz de coordinarse con un metal en dos maneras. Por ejemplo, el ion nitrito, NO_2^-, puede coordinarse con un ion metálico mediante su nitrógeno o uno de sus oxígenos (▶ **FIGURA 23.20**). Cuando se coordina por medio del átomo de nitrógeno, el ligando NO_2^- se llama *nitro*; cuando se coordina a través del átomo de oxígeno, se llama *nitrito* y, en general, se escribe como ONO^-. Los isómeros que se muestran en la figura 23.20 tienen propiedades diferentes. Por ejemplo, el isómero nitro es amarillo, mientras que el isómero nitrito es rojo.

Otro ligando capaz de coordinarse por medio de dos átomos donadores es el tiocianato, SCN^-, cuyos átomos donadores potenciales son el N y el S.

Los **isómeros de la esfera de coordinación** difieren respecto a cuáles especies en el complejo son ligandos y cuáles están fuera de la esfera de coordinación en la red sólida. Por ejemplo, hay tres isómeros que tienen la fórmula $CrCl_3(H_2O)_6$. Cuando los ligandos son seis H_2O y los iones cloruro están en la red cristalina (como contraiones o aniones), se tiene el compuesto violeta $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Cuando los ligandos son cinco H_2O y un Cl^-, con el sexto H_2O y los dos Cl^- fuera de la red, se tiene el compuesto verde $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$. El tercer isómero, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2\ H_2O$, también es un compuesto verde. En los dos compuestos verdes, una o dos moléculas de agua fueron desplazadas de la esfera de coordinación por iones cloruro y ocupan un sitio en la red cristalina.



▲ **FIGURA 23.20 Isomería de enlace.**

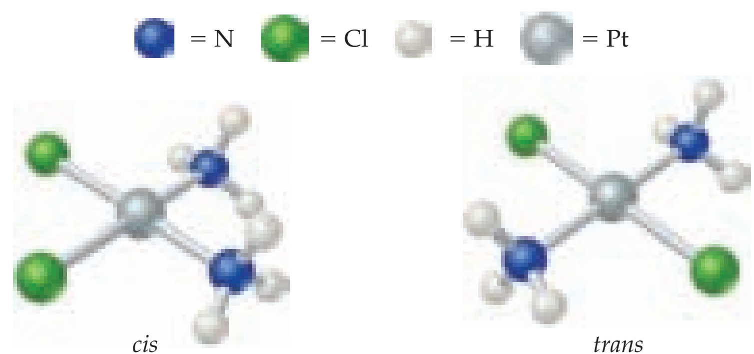

PIÉNSELO UN POCO

¿El ligando de amoniaco puede ocuparse en isomería de enlace? Explique.



IMAGINE

¿Cuáles de estos isómeros tiene un momento dipolar no nulo?



▶ **FIGURA 23.21** **Isomería geométrica.**

Estereoisomería

Los **estereoisómeros** tienen los mismos enlaces químicos pero distintos arreglos espaciales. Por ejemplo, en el complejo cuadrado plano $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, los ligandos cloro pueden estar adyacentes u opuestos entre sí (▲ **FIGURA 23.21**). (En el complejo de cobalto de la figura 23.7 se vio un ejemplo de este tipo de isomería, el cual se retomará en un momento). Esta forma de estereoisomería, en la cual el arreglo de los átomos es distinto aunque los enlaces son los mismos, se conoce como **isomería geométrica**. El isómero a la izquierda en la figura 23.21, con ligandos similares en posiciones adyacentes, es el isómero *cis*, y el isómero a la derecha, con ligandos similares en posiciones opuestas uno al otro, es el isómero *trans*.

En general, los isómeros geométricos tienen propiedades físicas distintas y también pueden tener reactividades químicas marcadamente diferentes. Por ejemplo, el *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, también llamado *cisplatino*, es efectivo en el tratamiento de cáncer testicular y de los ovarios, así como de otros tipos de cáncer, mientras que el isómero *trans* no es efectivo. Esto se debe a que el cisplatino forma un quelato con dos nitrógenos de ADN, desplazando a los ligandos cloruro. Los ligandos cloruro del isómero *trans* están muy apartados como para formar el quelato N-Pt-N con nitrógenos de ADN.

La isomería geométrica también es posible en complejos octaédricos cuando están presentes dos o más ligandos, como en el *cis* y *trans* del ion tetraaminodiclorocobalto(III) de la figura 23.7. Como todos los vértices de un tetraedro son adyacentes entre sí, la isomería *cis-trans* no se observa en los complejos tetraédricos.

EJERCICIO RESUELTO 23.5 **Cómo determinar el número de isómeros geométricos**

La estructura de Lewis :C≡O: indica que la molécula de CO tiene dos pares solitarios de electrones. Cuando el CO se enlaza con un átomo de un metal de transición, casi siempre lo hace por medio del par solitario de C. ¿Cuántos isómeros geométricos existen para el tetracarbonilodiclorohierro(II)?

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene el nombre de un complejo que solo contiene ligandos monodentados, y debe determinarse el número de isómeros que el complejo puede formar.

Estrategia Se cuenta el número de ligandos para determinar el número de coordinación del Fe, y luego se utiliza este número para predecir la geometría. Después se hace una serie de representaciones con los ligandos en distintas posiciones para obtener el número de isómeros o deducir el número de isómeros por analogía con casos ya analizados.

Solución El nombre indica que el complejo tiene cuatro ligandos carbonilo (CO) y dos ligandos cloro (Cl^-), así su fórmula es $Fe(CO)_4Cl_2$. Por lo tanto, el complejo tiene un número de coordinación de 6, y puede suponerse que tiene una geometría octaédrica. Al igual que $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ (figura 23.7), tiene cuatro ligandos de un tipo y dos de otro. Como consecuencia, tiene dos posibles isómeros: uno con los ligandos Cl^- en posiciones opuestas al metal, *trans*-$[Fe(CO)_4Cl_2]$, y uno con los ligandos Cl^- en posiciones adyacentes entre sí, *cis*-$[Fe(CO)_4Cl_2]$.

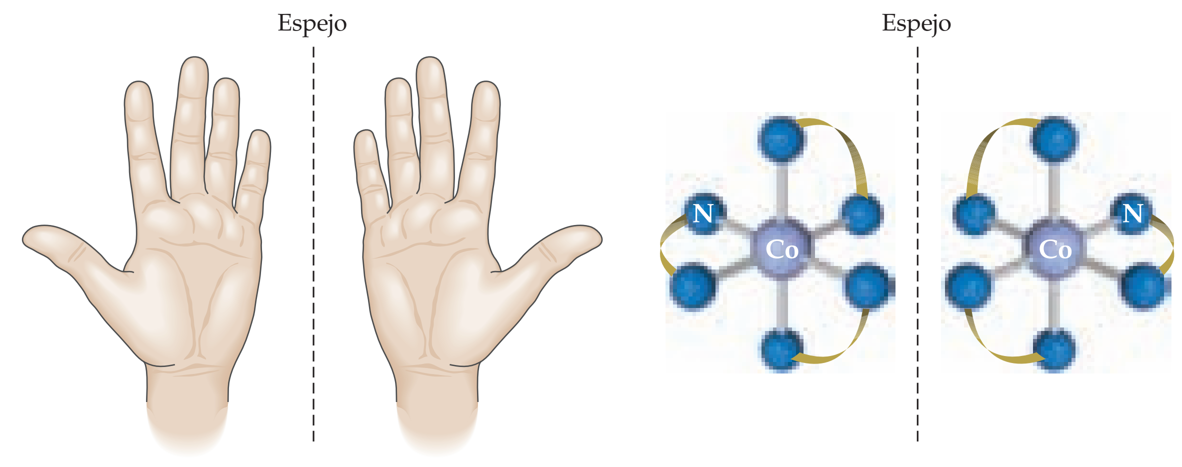
Comentario Es fácil sobrestimar el número de isómeros geométricos. Algunas veces las orientaciones distintas de un solo isómero se visualizan de manera incorrecta como si fueran isómeros diferentes. Si dos estructuras pueden girar de tal manera que sean equivalentes, no son isómeros uno de otro. El problema de identificar isómeros radica en la dificultad que con frecuencia se tiene para visualizar moléculas tridimensionales a partir de sus representaciones bidimensionales. Algunas veces es más sencillo determinar el número de isómeros utilizando modelos tridimensionales.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos isómeros existen del complejo cuadrado plano $[Pt(NH_3)_2ClBr]$?

Respuesta: dos

Un segundo tipo de estereoisomería indicado en la figura 23.19 es la **isomería óptica**. Los isómeros ópticos, llamados **enantiómeros**, son imágenes especulares que no pueden superponerse una sobre otra. Tienen la misma apariencia entre sí, como nuestra mano izquierda respecto a nuestra mano derecha. Si observa su mano izquierda en un espejo, la imagen es idéntica a su mano derecha (▼ **FIGURA 23.22**). Sin embargo, por más que lo intente, no logrará superponer sus manos una sobre la otra. Un ejemplo de un complejo que presenta este tipo de isomería es el ion $[Co(en)_3]^{3+}$. La figura 23.22 muestra los dos enantiómeros de este complejo y su relación de imagen especular de uno con respecto a otro. Así como no hay manera de torcer o voltear nuestra mano derecha para que se vea idéntica a nuestra mano izquierda, de igual forma no hay manera de hacer girar uno de estos enantiómeros para hacerlo idéntico al otro. Se dice que las moléculas o los iones que no pueden superponerse en sus imágenes especulares son **quirales**.



▲ **FIGURA 23.22** **Isomería óptica.**

EJERCICIO RESUELTO 23.6 Cómo predecir si un complejo tiene isómeros ópticos

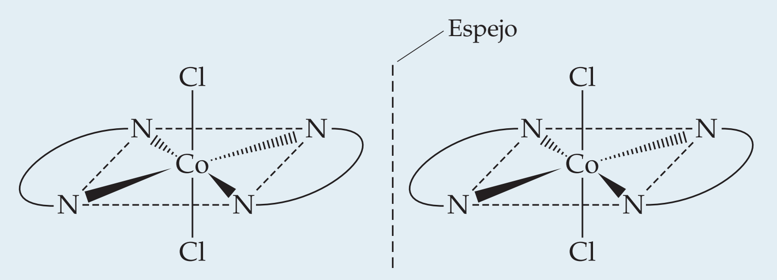
¿Los complejos *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ o *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^-$ tienen isómeros ópticos?

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene la fórmula química de dos isómeros geométricos y se pide determinar si alguno de ellos tiene isómeros ópticos. Como el ligando en es bidentado, entonces se sabe que ambos complejos son octaédricos con número de coordinación 6.

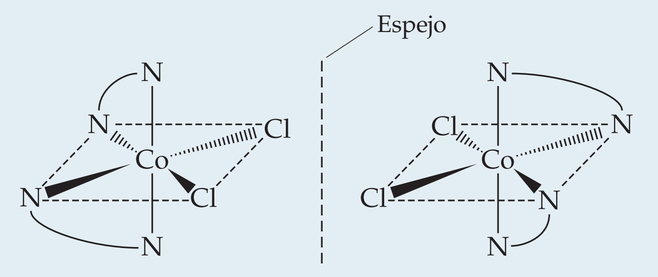
Estrategia Deben representarse las estructuras de los isómeros cis y trans y sus imágenes especulares. Puede dibujarse el ligando en como dos átomos de N conectados por un arco. Si la imagen especular no logra superponerse con la estructura original, el complejo y su imagen especular son isómeros ópticos.

Solución El isómero trans del $[Co(en)_2Cl_2]^+$ y su imagen especular son:



Observe que la imagen especular del isómero es idéntica a la original. Como consecuencia, *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ no presenta isomería óptica.

La imagen especular del isómero cis no puede superponerse con la original:



Así, las dos estructuras cis son isómeros ópticos (enantiómeros). Se dice que *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ es un complejo quiral.

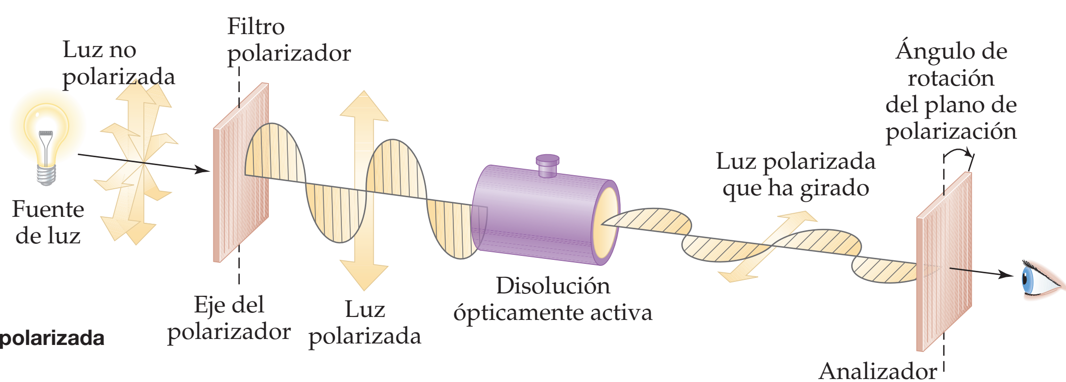
EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿El ion complejo cuadrado plano $[Pt(NH_3)(N_3)ClBr]^-$ tiene isómeros ópticos? Explique su respuesta.

Respuesta: No, porque el complejo es plano. Sin embargo, este ion complejo tiene isómeros geométricos (por ejemplo, los ligandos Cl y Br podrían ser cis o trans).

Las propiedades de dos isómeros ópticos solo difieren si los isómeros están en un ambiente quiral, es decir, un entorno en el que haya un sentido de izquierda y derecha. Por ejemplo, una enzima quiral podría catalizar la reacción de un isómero óptico, pero no la del otro. En consecuencia, un isómero óptico podría generar un efecto fisiológico específico en el cuerpo, mientras que su imagen especular produce un efecto distinto o ninguno en lo absoluto. Las reacciones quirales también son extremadamente importantes en la síntesis de medicamentos y de otros productos químicos de importancia industrial.

Los isómeros ópticos, en general, se distinguen unos de otros por medio de su interacción con la luz polarizada en un plano. Si la luz se polariza, por ejemplo, pasándola a través de una lámina de película polarizante, el vector campo eléctrico de la luz es confinado a un solo plano (▼ **FIGURA 23.23**). Si la luz polarizada se hace pasar a través de una disolución que contiene un isómero óptico, el plano de polarización gira hacia la derecha o hacia la izquierda. El isómero que gira el plano de polarización hacia la derecha es **dextrorrotatorio**;



► **FIGURA 23.23 Uso de luz polarizada para detectar actividad óptica.**

se le conoce como el isómero dextro o *d* (del latín *dexter*, "derecha"). Su imagen especular gira el plano de polarización hacia la izquierda; es **levorrotatorio** y se le conoce como el isómero levo, o *l* (del latín *laevus*, "izquierda"). Se encontró de manera experimental que el isómero del $[Co(en)_3]^{3+}$ que aparece a la derecha en la figura 23.22 es el isómero *l* de este ion. Su imagen especular es el isómero *d*. Debido a su efecto sobre la luz polarizada en un plano, se dice que las moléculas quirales son **ópticamente activas**.


PIÉNSELO UN POCO

¿En qué se parecen y en qué son diferentes los isómeros *d* y *l* de un compuesto?

Cuando una sustancia con isómeros ópticos se prepara en el laboratorio, el ambiente químico durante la síntesis en general no es quiral. Como consecuencia se obtienen cantidades iguales de los dos isómeros, y se dice que la mezcla es **racémica**. Una mezcla racémica no gira la luz polarizada porque los efectos rotatorios de los dos isómeros se eliminan entre sí.

23.5 COLOR Y MAGNETISMO EN LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Los estudios de los colores y las propiedades magnéticas de los complejos de metales de transición han desempeñado una función importante en el desarrollo de modelos modernos de enlace metal-ligando. En la sección 23.1 se explican los distintos tipos de comportamiento magnético de los metales de transición, y en la sección 6.3 se analiza la interacción de la energía radiante con la materia. Se analizará brevemente la importancia de estas dos propiedades de los complejos de metales de transición antes de intentar desarrollar un modelo para los enlaces metal-ligandos.

Color

En la figura 23.3 se vio la gran variedad de colores que presentan las sales de los iones de metales de transición y sus disoluciones acuosas. En general, el color de un complejo depende de la identidad del ion metálico, de su estado de oxidación, y de los ligandos unidos a él. Por ejemplo, la ▼ **FIGURA 23.24** muestra cómo el color azul pálido característico del $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ cambia a un color azul intenso cuando los ligandos NH_3 reemplazan a los ligandos H_2O para formar $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.


IMAGINE

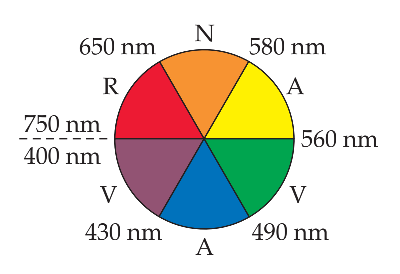
¿La constante de enlace de equilibrio del amoniaco para el Cu(II) es mayor o menor que la del agua para el Cu(II)?



◀ **FIGURA 23.24 El color de un complejo de coordinación cambia cuando el ligando varía.**







▲ **FIGURA 23.25 Dos maneras de percibir el color naranja.** Un objeto nos parece de color naranja cuando refleja la luz naranja hacia el ojo (izquierda), o cuando transmite al ojo todos los colores excepto el azul, el complemento del naranja (parte central). Los colores complementarios son opuestos entre sí en un círculo cromático (derecha).

Para que una sustancia tenga color, debe absorber alguna porción del espectro de luz visible. (Sección 6.1) Sin embargo, la absorción ocurre solo si la energía necesaria para mover un electrón en la sustancia desde su estado base hacia un estado excitado corresponde a la energía de alguna porción del espectro visible. (Sección 6.3) Así, las energías específicas de radiación que una sustancia absorbe determinan los colores que esta presenta.

Cuando un objeto absorbe alguna porción del espectro de luz visible, el color percibido es la suma de las porciones no absorbidas, las cuales son reflejadas o transmitidas por el objeto e inciden en nuestros ojos. (Los objetos opacos *reflejan* la luz, mientras que los transparentes la *transmiten*). Si un objeto absorbe todas las longitudes de onda de la luz visible, ninguna llega a nuestros ojos y el objeto se ve negro. Si no absorbe luz visible, es blanco si es un sólido o incoloro si es un líquido. Si absorbe todas las longitudes de onda menos la luz naranja, entonces esta es la que incide en nuestros ojos y, por lo tanto, el material se ve naranja.

Un interesante fenómeno de visión es que también se percibe un color naranja cuando un objeto solo absorbe la porción azul del espectro visible y todos los demás colores inciden en nuestros ojos. Esto se debe a que el naranja y el azul son **colores complementarios**, lo cual significa que la supresión del azul de la luz blanca hace que la luz se vea naranja (y la eliminación del naranja hace que la luz se vea azul).

Los colores complementarios pueden determinarse con un círculo cromático, la cual muestra en lados opuestos los colores complementarios (▲ **FIGURA 23.25**).

EJERCICIO RESUELTO 23.7 Relación entre color absorbido y color observado

El ion complejo *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ absorbe luz principalmente en la región roja del espectro visible (la absorción más intensa es a 680 nm). ¿Cuál es el color del complejo?

SOLUCIÓN

Análisis Hay que relacionar el color absorbido por un complejo (rojo) con el color observado en el complejo.

Estrategia Para un objeto que solo absorbe un color del espectro visible, el color observado es complementario al color absorbido. Puede utilizarse el círculo cromático de la figura 23.25 para determinar el color complementario.

Solución En la figura 23.25, se observa que el verde es complementario al rojo, así que el complejo se ve de color verde.

Comentario Como se indica en la sección 23.2, este complejo verde fue uno de los que ayudaron a Werner a establecer su teoría de coordinación (tabla 23.3). El otro isómero geométrico de este complejo, *cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, absorbe luz amarilla y, por lo tanto, se ve de color violeta.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Cierto ion complejo de metal de transición absorbe a 630 nm. ¿De qué color será este ion: azul, amarillo, verde o naranja?

Respuesta: azul

A la cantidad de luz absorbida por una muestra como una función de la longitud de onda se le conoce como **espectro de absorción** de la muestra. El espectro de absorción visible de una muestra transparente se determina empleando un espectrómetro, como se describe en "Una mirada de cerca" de la página 564. El espectro de absorción del ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se muestra en la ▶ **FIGURA 23.26**. La absorción máxima está en 500 nm, pero la gráfica indica que también se absorbe gran parte de la luz amarilla, verde y azul. Debido a que la muestra absorbe todos estos colores, entonces lo que se observa son las luces roja y violeta no absorbidas, lo cual se percibe como rojo violeta.

Magnetismo de compuestos de coordinación

Muchos complejos de metales de transición presentan paramagnetismo, como se describe en las secciones 9.8 y 23.1. En tales compuestos, los iones metálicos poseen cierto número de electrones no apareados. Es posible determinar experimentalmente el número de electrones no apareados por ion metálico a partir del grado de paramagnetismo medido, y los experimentos revelan algunas interesantes comparaciones.

Por ejemplo, los compuestos del ion complejo $[Co(CN)_6]^{3-}$ no tienen electrones no apareados, pero los compuestos del ion $[CoF_6]^{3-}$ tienen cuatro electrones no apareados por ion metálico. Ambos complejos contienen Co(III) con una configuración electrónica $3d^6$. (Sección 7.4) Es evidente que existe una diferencia importante en la forma en que los electrones se distribuyen en estos dos casos. Cualquier teoría de enlace debe explicar esta diferencia; presentaremos una de tales teorías en la siguiente sección.


PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la configuración electrónica para
a) el átomo de Co y
b) el ion Co^{3+}? ¿Cuántos electrones no apareados tiene cada uno de ellos? (Véase la sección 7.4 para revisar la configuración electrónica de los iones).

23.6 TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO

Los científicos han reconocido desde hace bastante tiempo que muchas de las propiedades magnéticas y los colores de los complejos de metales de transición están relacionados con la presencia de electrones *d* en el catión metálico. En esta sección se considera un modelo de enlace en los complejos de metales de transición, llamado **teoría del campo cristalino**, que explica muchas de las propiedades observadas en estas sustancias.* Como las predicciones de la teoría del campo cristalino son esencialmente las mismas que las obtenidas con más avanzadas teorías moleculares-orbitales, entonces la teoría del campo cristalino es un excelente modelo para empezar a considerar la estructura electrónica de los compuestos de coordinación.

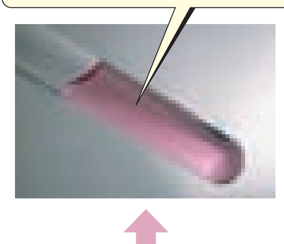
La capacidad de un ion metálico de atraer ligandos es una interacción ácido-base de Lewis, en la cual la base, es decir, el ligando, dona un par de electrones a un orbital vacío en el ion metálico (▶ **FIGURA 23.27**). Sin embargo, gran parte de la interacción atractiva entre el ion metálico y los ligandos se debe a las fuerzas electrostáticas entre la carga positiva del ion metálico y las cargas negativas de los ligandos. Si el ligando es iónico, como en el caso del Cl^- o SCN^-, la interacción electrostática es la usual atracción catión-anión. Cuando el ligando es una molécula neutra, como en el caso del H_2O o el NH_3, los extremos negativos de estas moléculas polares, las cuales contienen un par de electrones no compartidos, están orientados hacia el ion metálico. En este caso, la interacción atractiva es del tipo ion-dipolo. (Sección 11.2) En cualquier caso, los ligandos son atraídos fuertemente hacia el ion metálico. Debido a la atracción electrostática metal-ligando, la energía del complejo es menor que la energía combinada del ion metálico y de los ligandos por separado.

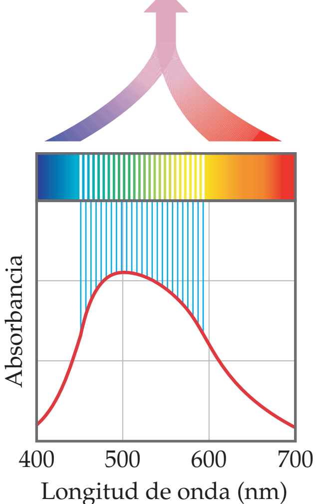
Aunque el ion metálico es atraído hacia los electrones en los ligandos, los electrones *d* del ion metálico son repelidos por los ligandos. Se examinará este efecto con más detalle, específicamente el caso en el cual los ligandos forman un arreglo octaédrico alrededor de un ion metálico que tiene un número de coordinación de 6.

*El término *campo cristalino* surgió porque la teoría se desarrolló en un principio para explicar las propiedades de materiales sólidos cristalinos. Sin embargo, la teoría también se aplica con éxito a complejos en disolución.

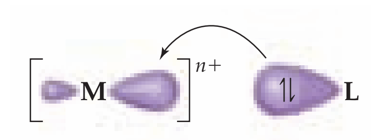

IMAGINE

¿Cómo cambiaría este espectro de absorbancia si se disminuye la concentración de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ en disolución?





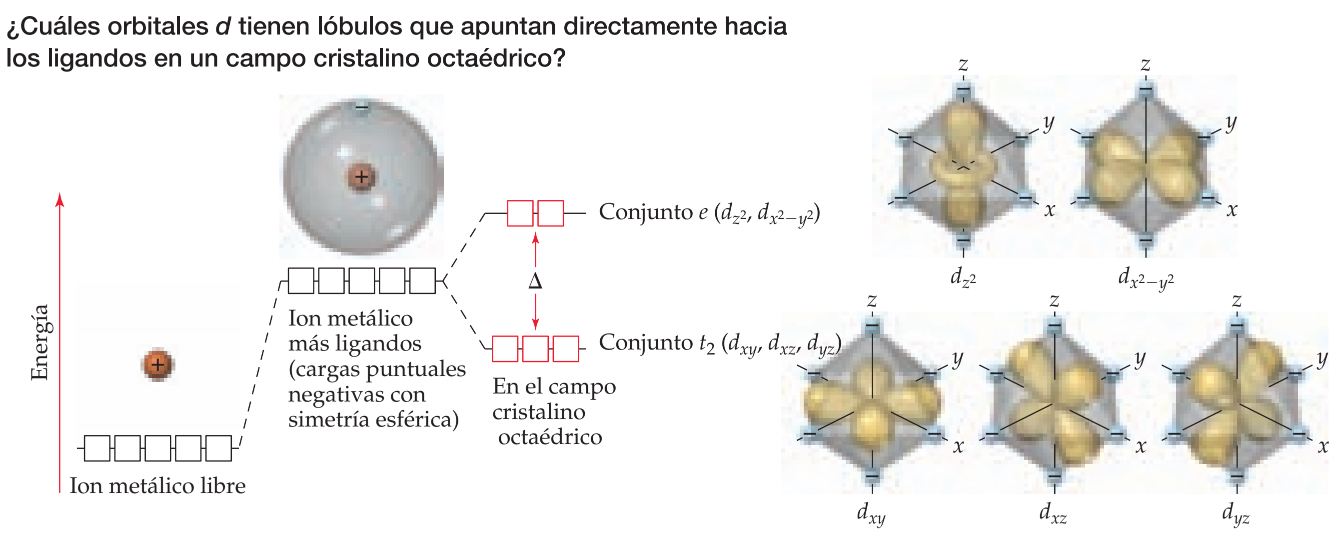
▲ **FIGURA 23.26 Color del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.** Una disolución que contiene el ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se ve color rojo violeta porque, como lo muestra su espectro de absorción visible, la disolución no absorbe luz de los extremos violeta y rojo del espectro. Esa luz no absorbida es la que llega a nuestros ojos.



▲ **FIGURA 23.27 Formación de un enlace metal-ligando.** El ligando actúa como una base de Lewis, donando su par electrónico no ligado a un orbital híbrido del ion metálico. El enlace que resulta es fuertemente polar con algún carácter covalente.

IMAGINE

¿Cuáles orbitales *d* tienen lóbulos que apuntan directamente hacia los ligandos en un campo cristalino octaédrico?



▲ **FIGURA 23.28 Energías de los orbitales *d* en un ion metálico libre, un campo cristalino esféricamente simétrico y un campo cristalino octaédrico.**

En la teoría del campo cristalino, los ligandos se consideran cargas puntuales negativas que repelen a los electrones en los orbitales *d* del ion metálico. El diagrama de energía de la ▲ **FIGURA 23.28** muestra cómo estas cargas puntuales afectan las energías de los orbitales *d*. Primero imagínese el complejo con todas las cargas puntuales ligandos distribuidas uniformemente en la superficie de una esfera centrada en el ion metálico. La energía *promedio* de los orbitales *d* del ion metálico aumenta por la presencia de esta esfera cargada uniformemente. Entonces, las energías de los cinco orbitales *d* aumentan en la misma cantidad.

Sin embargo, este esquema energético solo es una primera aproximación porque los ligandos no están distribuidos de manera uniforme sobre una superficie esférica y, por lo tanto, la aproximación al ion metálico depende de cada dirección. De forma alternativa, se pueden visualizar los ligandos aproximándose a lo largo de los ejes *x*, *y* y *z*, como se muestra a la derecha en la figura 23.28. Este arreglo de ligandos se llama *campo cristalino octaédrico*. Debido a que los orbitales *d* del ion metálico tienen diferentes orientaciones y formas, no experimentan la misma repulsión de los ligandos y, por lo tanto, no todos tienen la misma energía bajo la influencia del campo cristalino octaédrico. Para ver por qué, se deben considerar las formas de los orbitales *d* y cómo sus lóbulos se orientan con respecto a los ligandos.

La figura 23.28 muestra que los lóbulos de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ están orientados *a lo largo* de los ejes *x*, *y* y *z*, que apuntan directamente hacia las cargas puntuales. Sin embargo, en los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} los lóbulos están orientados *entre* los ejes, de manera que no apuntan directamente hacia las cargas. El resultado de esta diferencia en orientación (los lóbulos de $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} apuntan directamente hacia las cargas ligando, mientras que los lóbulos de d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} no lo hacen) es que la energía de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} es más alta que la energía de los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}. Esta diferencia en energía está representada por las cajas rojas en el diagrama de energía de la figura 23.28.

Podría parecer que la energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ debería ser diferente de la energía del orbital d_{z^2} porque el primero tiene cuatro lóbulos apuntando a los ligandos y el segundo solo tiene dos lóbulos que apuntan a ligandos. Sin embargo, el orbital d_{z^2} tiene densidad electrónica en el plano *xy*, representada por el anillo encerrando el punto donde los dos lóbulos se juntan. Cálculos más avanzados indican que los dos orbitales claramente tienen la misma energía en la presencia del campo cristalino octaédrico.

Como sus lóbulos apuntan directamente a las cargas ligandos negativas, los electrones en los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ del ion metálico experimentan repulsiones más fuertes que aquellas en los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}. Como resultado se tiene la energía de desdoblamiento que se muestra en la figura 23.28. A los tres orbitales *d* de energía más baja se les llama conjunto de orbitales t_2, y a los dos orbitales de mayor energía se les conoce como el conjunto *e*.* Con

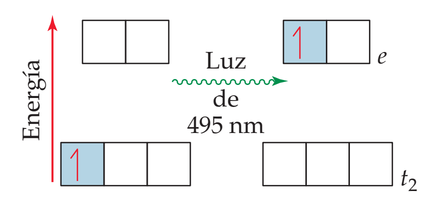
*La denominación t_2 para los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} y *e* para los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ proviene de la aplicación de la *teoría de grupos*, una rama de las matemáticas, a la teoría del campo cristalino. La teoría de grupos permite analizar los efectos de la simetría sobre las propiedades moleculares.

frecuencia, la diferencia de energía Δ entre los dos conjuntos se denomina *energía de desdoblamiento del campo cristalino*.

La teoría del campo cristalino ayuda a explicar los colores observados en los complejos de metales de transición. La diferencia de energía Δ entre los conjuntos e y t_2 de orbitales d es del mismo orden de magnitud que la energía de un fotón de luz visible. Por lo tanto, es posible que el complejo de un metal de transición absorba luz visible que excite a un electrón desde un orbital d de menor energía (t_2) hacia uno de mayor energía (e). Por ejemplo, en $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ el ion Ti(III) tiene una configuración electrónica $[Ar]3d^1$. (De la sección 7.4 recuerde que cuando se determinan las configuraciones electrónicas de los iones de metales de transición, primero se eliminan los electrones s). Entonces, al Ti(III) se le conoce como un *ion* d^1. En el estado base de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, el único electrón $3d$ reside en un orbital del conjunto t_2 (► **FIGURA 23.29**). La absorción de luz con una longitud de onda de 495 nm excita a este electrón a un orbital del conjunto e, generándose el espectro de absorción de la figura 23.26. Como esta transición implica la excitación de un electrón desde un conjunto de orbitales d hasta el otro, se le llama **transición *d-d***. Como ya se observó, la absorción de radiación visible que produce esta transición d-d ocasiona que el ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se vea de color rojo-violeta.

IMAGINE

¿Cómo se calcularía la diferencia de energía entre los orbitales t_2 y e a partir de este diagrama?



▲ **FIGURA 23.29 La transición *d-d* en $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se produce por la absorción de luz con una longitud de onda de 495 nm.**



PIÉNSELO UN POCO

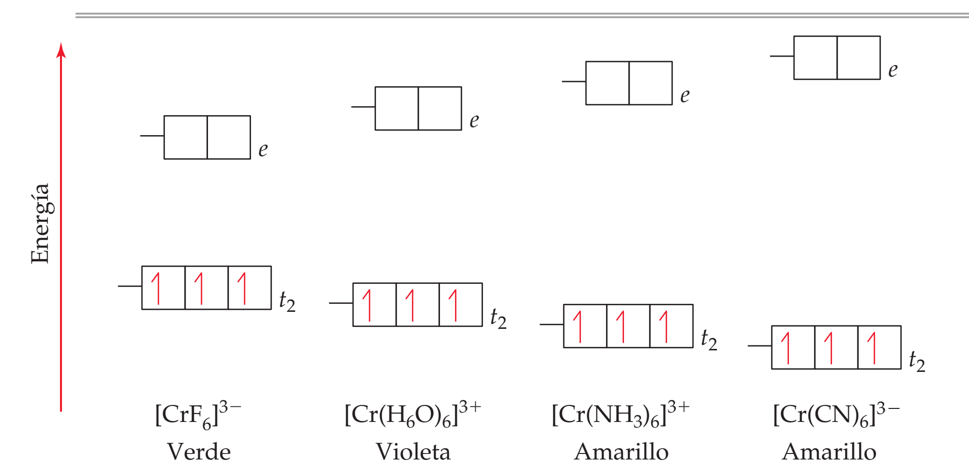
¿Por qué los compuestos del Ti(IV) son incoloros?

La magnitud de la energía de desdoblamiento del campo cristalino y, como consecuencia, el color de un complejo dependen tanto del metal como de los ligandos. Por ejemplo, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ es violeta claro, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ es un violeta intenso y $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ es amarillo. En una clasificación llamada **serie espectroquímica**, los ligandos se arreglan de acuerdo con sus capacidades para aumentar la energía de desdoblamiento, como en esta lista abreviada:

$$\xrightarrow{\Delta \text{ creciente}}$$
$$Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < \text{en} < NO_2^- \text{ (enlazado por medio del N)} < CN^-$$

La magnitud de Δ aumenta aproximadamente en un factor de 2 desde el extremo izquierdo hasta el extremo derecho de la serie espectroquímica. Los ligandos en el extremo más bajo de Δ de la serie espectroquímica se denominan *ligandos de campo débil*; aquellos en el extremo más alto de Δ se denominan *ligandos de campo fuerte*.

La ▼ **FIGURA 23.30** muestra qué ocurre con el desdoblamiento del campo cristalino cuando se cambia el ligando en una serie de complejos de cromo(III). Debido a que el átomo de Cr tiene una configuración electrónica $[Ar]3d^5 4s^1$, el Cr^{3+} tiene una configuración electrónica $[Ar]3d^3$ y, por lo tanto, es un ion d^3. De acuerdo con la regla de Hund, los tres electrones $3d$ ocupan el conjunto de orbitales t_2, con un electrón en cada orbital y el mismo espín en todos los casos. (Sección 6.8) Conforme aumenta el campo cristalino ejercido por los seis ligandos, Δ crece. Debido a que el espectro de absorción está relacionado con dicha separación de energía, estos complejos varían en color.



▲ **FIGURA 23.30 Efecto del ligando sobre el desdoblamiento del campo cristalino.** Cuanto más grande es la intensidad del campo cristalino del ligando, mayor es la separación de energía Δ causada entre los conjuntos t_2 y e de los orbitales d del ion metálico.

IMAGINE

Si se pidiera adicionar un complejo de Cr(III) incoloro a este diagrama, ¿cuál sería el dibujo, y dónde lo colocaría?

EJERCICIO RESUELTO 23.8 **Uso de la serie espectroquímica**

¿Cuál de los siguientes complejos de Ti^{3+} presenta la absorción de la longitud de onda más corta del espectro visible: $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ti(en)_3]^{3+}$ o $[TiCl_6]^{3-}$?

SOLUCIÓN

Análisis Se tienen tres complejos octaédricos, cada uno de los cuales contiene Ti en el estado de oxidación +3. Se necesita predecir qué complejo absorbe la longitud de onda más corta de la luz visible.

Estrategia El Ti(III) es un ion d^1, así que anticipamos que la absorción se debe a una transición *d-d*, en la cual el electrón 3*d* es excitado de un orbital t_2 a un orbital *e*. La longitud de onda de la luz absorbida se determina mediante la magnitud de la energía de desdoblamiento del campo cristalino, Δ. Así, se utiliza la posición de los ligandos en la serie espectroquímica para predecir los valores relativos de Δ. A mayor energía de desdoblamiento, más corta la longitud de onda.

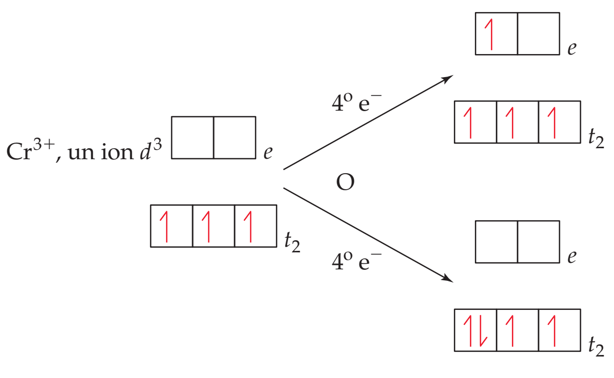
Solución De estos tres ligandos, la etilendiamina (en) es la más elevada en la serie espectroquímica y, por lo tanto, ocasiona el mayor desdoblamiento entre los orbitales t_2 y *e*. A mayor desdoblamiento, menor longitud de onda de la luz absorbida. Entonces, el complejo que absorbe la luz con longitud de onda más corta es $[Ti(en)_3]^{3+}$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El espectro de absorción de un complejo Ti(III) que contiene el ligando L, $[TiL_6]^{3-}$, muestra un máximo en una longitud de onda intermedia entre las longitudes de onda de los máximos de absorción para $[TiCl_6]^{3-}$ y $[TiF_6]^{3-}$. ¿Qué se concluye acerca de la posición de L en la serie espectroquímica?

Respuesta: Se encuentra entre Cl^- y F^-.

Configuraciones electrónicas en complejos octaédricos



▲ **FIGURA 23.31** **Dos posibilidades para agregar un cuarto electrón a un complejo octaédrico d^3.** Si el cuarto electrón va a un orbital t_2 o a un orbital *e* depende de las energías relativas de la energía de desdoblamiento del campo cristalino y de la energía de apareamiento de espines.

La teoría del campo cristalino ayuda a comprender las propiedades magnéticas y algunas propiedades químicas importantes de los iones de metales de transición. A partir de la regla de Hund, se espera que los electrones siempre ocupen primero los orbitales vacíos de menor energía y que ocupen un conjunto de orbitales degenerados (misma energía), uno a la vez con sus espines paralelos. ∞ (Sección 6.8) Así, si se tiene un complejo octaédrico d^1, d^2 o d^3, los electrones van a los orbitales t_2 de menor energía, con sus espines paralelos. Cuando debe añadirse un cuarto electrón, existen las dos opciones que se muestran en la ◄ **FIGURA 23.31**: el electrón puede ir a un orbital *e*, donde será el único electrón, o convertirse en el segundo electrón en un orbital t_2. Como la diferencia de energía entre los conjuntos t_2 y *e* es la energía de desdoblamiento Δ, el costo de energía para ir a un orbital *e*, en lugar de un orbital t_2, también es Δ. Así, para el objetivo de llenar los orbitales disponibles de baja energía, primero debe colocarse al electrón en un orbital t_2.

Sin embargo, esto tiene un costo, porque el electrón ahora debe aparearse con el electrón que ya ocupa el orbital. La diferencia entre la energía requerida para aparear un electrón en un orbital ocupado y la energía que se necesita para colocar a ese electrón en un orbital vacío se conoce como **energía de apareamiento de espines**. La energía de apareamiento de espines surge del hecho de que la repulsión electrostática entre dos electrones que comparten un orbital (y que deben tener espines opuestos) es mayor que la repulsión entre dos electrones que están en orbitales diferentes y tienen espines paralelos.

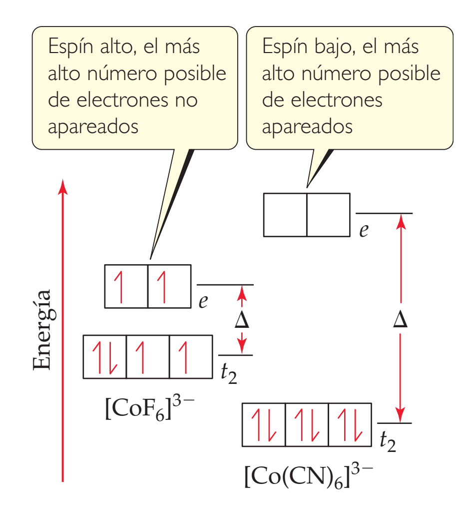
En los complejos de coordinación, la naturaleza de los ligandos y de la carga en el ion metálico con frecuencia cumple funciones importantes para determinar cuál de los dos arreglos electrónicos que se muestran en la figura 23.31 se utiliza. En $[CoF_6]^{3-}$ y $[Co(CN)_6]^{3-}$, los ligandos tienen una carga de 1−. Sin embargo, el ion F^- está en el extremo inferior de la serie espectroquímica, así que es un ligando de campo débil. El ion CN− se encuentra en el extremo superior por lo que es un ligando de campo fuerte, lo cual significa que produce una mayor diferencia de energía Δ que el ion F^-. En la ► **FIGURA 23.32** se comparan los desdoblamientos de las energías del orbital *d* en estos dos complejos.

El cobalto(III) tiene una configuración electrónica $[Ar]3d^6$, así que ambos complejos en la figura 23.32 son complejos d^6. Imagínese que se agregan estos seis electrones, uno a la vez, en los orbitales *d* del ion $[CoF_6]^{3-}$. Los tres primeros van a los orbitales t_2 con sus espines paralelos. El cuarto electrón podría aparearse en uno de los orbitales t_2. Sin embargo, el ion F^- es un ligando de campo débil, de manera que es pequeña la diferencia de energía Δ entre el conjunto t_2 y el conjunto *e*. En este caso, el arreglo más estable es el cuarto electrón en uno de los orbitales *e*. Por el mismo argumento de energía, el quinto electrón va a otro orbital *e*.

Con todos los cinco orbitales *d* que contienen un electrón, el sexto debe aparearse, y la energía necesaria para hacerlo con un electrón t_2 es menor que la requerida para aparearse con un electrón *e*. Se finaliza con cuatro electrones t_2 y dos electrones *e*.

La figura 23.32 muestra que la energía de desdoblamiento del campo cristalino Δ es mucho mayor en el complejo $[Co(CN)_6]^{3-}$. En este caso, la energía de apareamiento de espines es menor que Δ, así que el arreglo de más baja energía es el de seis electrones apareados en los orbitales t_2.

El complejo $[CoF_6]^{3-}$ es un **complejo de espín alto**; es decir, los electrones están distribuidos de tal forma que permanecen sin aparear tanto como sea posible. El ion $[Co(CN)_6]^{3-}$ es un **complejo de espín bajo**; es decir, los electrones se distribuyen de tal modo que permanecen apareados tanto como sea posible, pero cumpliendo con la regla de Hund. Estas dos diferentes distribuciones electrónicas se distinguen con facilidad midiendo las propiedades magnéticas del complejo. Los experimentos indican que el $[CoF_6]^{3-}$ tiene cuatro electrones no apareados y que el $[Co(CN)_6]^{3-}$ no tiene. El espectro de absorción también muestra picos correspondientes a diferentes valores de Δ en estos dos complejos.



▲ FIGURA 23.32 Complejos de espines alto y bajo. El ion $[CoF_6]^{3-}$ de espín alto tiene un ligando de campo débil y, por consiguiente, un pequeño valor de Δ. La energía de apareamiento de espines requerida para aparear electrones en los orbitales t_2 es mayor que la brecha de energía Δ para e-t_2. Por lo tanto, llenar los orbitales e antes de que cualquier electrón se aparee en los orbitales t_2 es el estado de menor energía. El ion $[Co(CN)_6]^{3-}$ de espín bajo tiene un ligando de campo fuerte y, por consiguiente, un valor grande de Δ. Aquí la energía de apareamiento de espines es menor que Δ, haciendo de tres conjuntos de electrones apareados t_2 el estado de menor energía.



PIÉNSELO UN POCO

¿Es más posible que los ligandos de campo fuerte originen un complejo de alto o bajo espín?

En los iones de metales de transición de periodos 5 y 6 (los cuales tienen electrones de valencia 4*d* y 5*d*), los orbitales *d* son más grandes que en los iones del periodo 4 (los cuales solo tienen electrones 3*d*). Así, los iones de los periodos 5 y 6 interactúan más fuertemente con los ligandos, lo que da por resultado un mayor desdoblamiento del campo cristalino. Como consecuencia, los iones metálicos en los periodos 5 y 6 son invariablemente de espín bajo en un campo cristalino octaédrico.

EJERCICIO RESUELTO 23.9 Predicción del número de electrones no apareados en un complejo octaédrico

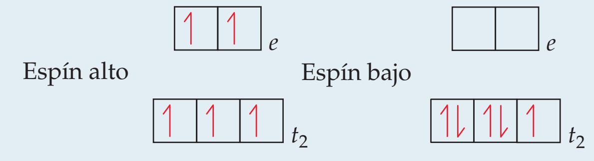
Prediga el número de electrones no apareados en complejos Fe^{3+} de espín alto y de espín bajo que tienen un número de coordinación 6.

SOLUCIÓN

Análisis Debe determinarse cuántos electrones no apareados hay en los complejos de Fe^{3+} de espín alto y de espín bajo.

Estrategia Se necesita encontrar cuántos electrones ocupan los orbitales *d* en Fe^{3+} cuando el metal está en un complejo octaédrico. Existen dos posibilidades: una que da un complejo de espín alto y la otra que da un complejo de espín bajo. La configuración electrónica del Fe^{3+} da el número de electrones *d*. Después se determina cómo es que estos electrones ocupan los conjuntos t_2 y *e* de orbitales *d*. En el caso de espín alto, la diferencia de energía entre los orbitales t_2 y *e* es pequeña, y el complejo tiene el número máximo de electrones no apareados. En el caso de espín bajo, la diferencia de energía entre los orbitales t_2 y *e* es grande, ocasionando que los orbitales t_2 se llenen antes de que cualquier electrón ocupe los orbitales *e*.

Solución Fe^{3+} es un ion d^5. En un complejo de espín alto, los cinco electrones son no apareados, tres en los orbitales t_2 y dos en los orbitales *e*. En un complejo de espín bajo, los cinco electrones residen en el conjunto t_2, por lo que hay un electrón no apareado:



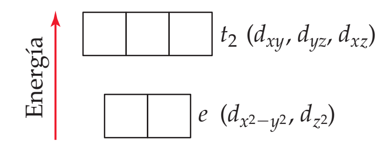
EJERCICIO DE PRÁCTICA

En complejos octaédricos, ¿en qué configuraciones electrónicas *d* es posible distinguir entre arreglos de espín alto y espín bajo?

Respuesta: d^4, d^5, d^6, d^7

Complejos tetraédricos y cuadrados planos

Hasta el momento se ha considerado la teoría del campo cristalino solo para complejos que tienen una geometría octaédrica. Cuando solo hay cuatro ligandos en un complejo, la geometría usualmente es tetraédrica, excepto para el caso especial de los iones metálicos d^8, la cual se explicará en un momento.

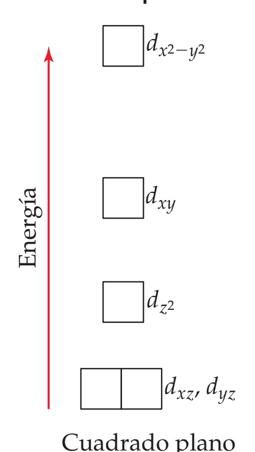


▲ **FIGURA 23.33 Energías de los orbitales d en un campo cristalino tetraédrico.** El conjunto t_2 es el conjunto de alta energía. Compare estos niveles de energía e y t_2 relativos con aquellos en la figura 23.28 para un campo cristalino octaédrico.



IMAGINE

¿Por qué el orbital $d_{x^2-y^2}$ es el de más alta energía en el campo cristalino cuadrado plano?



▲ **FIGURA 23.34 Energías de los orbitales *d* en un campo cristalino cuadrado plano.**

El desdoblamiento del campo cristalino de los orbitales *d* en complejos tetraédricos difiere del que se presenta en complejos octaédricos. Cuatro ligandos equivalentes pueden interactuar con un ion metálico central de forma más efectiva aproximándose a lo largo de los vértices de un tetraedro. Aunque no es fácil de explicar en pocas palabras, resulta que cuando los orbitales *d* se desdoblan en un cristal tetraédrico, los tres orbitales t_2 aumentan su energía por arriba de los dos orbitales *e* (◄ **FIGURA 23.33**). Debido a que solo hay cuatro ligandos en lugar de seis, como en el caso del octaedro, el desdoblamiento del campo cristalino Δ es mucho más pequeño para complejos tetraédricos. Los cálculos muestran que para el mismo ion metálico y conjunto de ligandos, Δ para el complejo tetraédrico equivale solo a cuatro novenos del que se presenta en el complejo octaédrico. Por esta razón, todos los complejos tetraédricos son de espín alto; la energía de desdoblamiento del campo cristalino nunca es lo suficientemente grande para superar las energías de apareamiento de espines.

En un complejo cuadrado plano, los cuatro ligandos se distribuyen alrededor del ion metálico de manera tal que las cinco especies están en el plano *xy*. Los niveles de energía resultantes de los orbitales *d* aparecen en la ◄ **FIGURA 23.34**. Observe en particular que el orbital d_{z^2} es considerablemente menor en energía que el orbital $d_{x^2-y^2}$. Para entender por qué esto es así, de la figura 23.28 recuerde que en un campo octaédrico el orbital d_{z^2} del ion metálico interactúa con los ligandos posicionados arriba y abajo del plano *xy*. No existen ligandos es estas dos posiciones en un complejo cuadrado plano, lo cual significa que el orbital d_{z^2} no experimenta una fuerza repulsiva y entonces permanece en un estado más estable de baja energía.

Los complejos cuadrados planos son característicos de los iones metálicos con una configuración electrónica d^8. Casi siempre son de espín bajo, con los ocho electrones *d* de espines apareados para formar un complejo diamagnético. Este apareamiento deja vacío al orbital $d_{x^2-y^2}$. Tal arreglo electrónico es muy común entre los iones de metales pesados, como el Pd^{2+}, Pt^{2+}, Ir^{+} y Au^{3+}.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué la energía de los orbitales d_{xz} y d_{yz} es más baja que la del orbital d_{xy} en un complejo cuadrado plano?

EJERCICIO RESUELTO 23.10 Distribución de electrones en los orbitales *d* en complejos tetraédricos y cuadrados planos

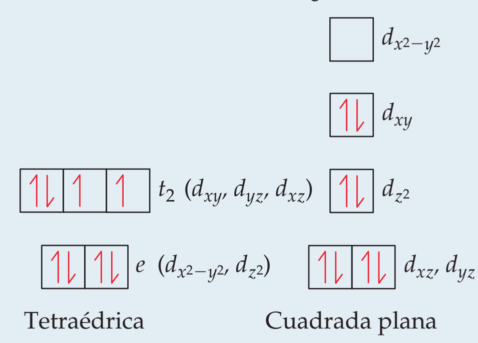
Los complejos de níquel(II) en los cuales el número de coordinación del metal es 4 pueden tener geometría cuadrada plana o tetraédrica. $[NiCl_4]^{2-}$ es paramagnético y $[Ni(CN)_4]^{2-}$ es diamagnético. Uno de estos complejos es cuadrado plano, y el otro es tetraédrico. Utilice los diagramas de desdoblamiento del campo cristalino más relevantes en el texto para determinar cuál complejo tiene tal geometría.

SOLUCIÓN

Análisis Existen dos complejos que contienen Ni^{2+} y sus propiedades magnéticas. Se dan dos posibles geometrías moleculares y se pide emplear diagramas adecuados de desdoblamiento de campos cristalinos para deducir cuál complejo posee determinada geometría.

Estrategia Primero se debe determinar el número de electrones en Ni^{2+}, luego utilizar la figura 23.33 para el complejo tetraédrico, y la figura 23.34 para el complejo cuadrado plano.

Solución El níquel(II) tiene la configuración electrónica $[Ar]3d^8$. Los complejos tetraédricos siempre son de espín alto, y los complejos cuadrados planos casi siempre son de espín bajo. Por lo tanto, la distribución de los electrones *d* en las dos geometrías es



El complejo tetraédrico tiene dos electrones no apareados, y el complejo cuadrado plano no tiene ninguno. De la sección 23.1 se conoce que el complejo tetraédrico debe ser paramag-

nético y que el complejo cuadrado plano debe ser diamagnético. Por lo tanto, $[NiCl_4]^{2-}$ es tetraédrico y $[Ni(CN)_4]^{2-}$ es cuadrado plano.

Comentario El níquel(II) forma complejos octaédricos con más frecuencia que cuadrados planos, mientras que metales más pesados d^8 tienden a favorecer la coordinación cuadrada plana.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos electrones no apareados predice para el ion tetraédrico $[CoCl_4]^{2-}$?

Respuesta: tres

La teoría del campo cristalino permite explicar muchas observaciones, además de las ya analizadas. La teoría se basa en las interacciones electrostáticas entre iones y átomos, lo cual esencialmente significa enlaces iónicos. Sin embargo, muchas líneas de evidencias indican

UNA MIRADA DE CERCA

COLOR POR TRANSFERENCIA DE CARGA

Probablemente en sus prácticas de laboratorio de este curso ha visto muchos compuestos coloridos de metales de transición, incluyendo los que se muestran en la ▼ **FIGURA 23.35**. Muchos de estos compuestos presentan color debido a las transiciones *d-d*. Sin embargo, algunos compuestos que incluyen al ion permanganato, MnO_4^-, de color violeta y al ion cromato, CrO_4^{2-}, de color amarillo, obtienen su color a partir de un diferente tipo de excitación que involucra a los orbitales *d*.

El ion permanganato absorbe intensamente la luz visible, con una absorción máxima en 565 nm. Como el violeta es complementario al amarillo, entonces esta intensa absorción en la región amarilla del espectro visible es responsable del color violeta de las sales y de las disoluciones del ion. ¿Qué sucede durante esta absorción de luz? El ion MnO_4^- es un complejo de Mn(VII). Como este tiene una configuración electrónica d^0, la absorción no se debe a una transición *d-d* porque ¡no existen electrones *d* para excitar! Sin embargo, eso no significa que los orbitales *d* no estén implicados en la transición. La excitación en el ion MnO_4^- se debe a una *transición de transferencia de carga*, en la cual un electrón en uno de los ligandos del oxígeno se excita a un orbital *d* desocupado en el ion Mn (► **FIGURA 23.36**). En esencia, un electrón se transfiere desde un ligando al metal, por lo que esta transición se llama *transición por transferencia de carga de ligando a metal (TCLM)*.

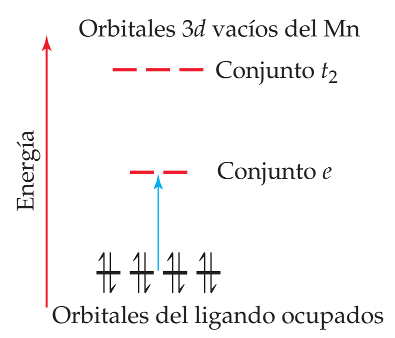
A una transición TCLM también se debe el color del CrO_4^{2-}, el cual es un complejo d^0 de Cr(VI).

En la figura 23.35 también se muestra una sal del ion perclorato (ClO_4^-). Al igual que el MnO_4^-, el ClO_4^- es tetraédrico y tiene su átomo central en el estado de oxidación +7. Sin embargo, debido a que el átomo de Cl no tiene orbitales *d* bajos, entonces excitar un electrón de Cl requiere un fotón más energético que en el caso del MnO_4^-. La primera absorción para el ClO_4^- está en la región ultravioleta del espectro, de manera que toda la luz visible se transmite y la sal tiene apariencia blanca.

Otros complejos presentan excitaciones de transferencia de carga en la cual un electrón desde el átomo metálico se excita hacia un orbital vacío en un ligando. A dicha excitación se le llama *transición de transferencia de carga de metal a ligando (TCML)*.

Por lo general, las transiciones de transferencia de carga son más intensas que las transiciones *d-d*. Muchos pigmentos que contienen metal utilizados para la pintura en aceite, como el amarillo de cadmio (CdS), el amarillo de cromo ($PbCrO_4$) y el rojo ocre (Fe_2O_3), tienen colores intensos debido a las transiciones de transferencia de carga.

EJERCICIOS RELACIONADOS: 23.82, 23.83



◄ **FIGURA 23.36** **Transición de transferencia de carga de ligando a metal en el MnO_4^-.** Como indica la flecha azul, un electrón se excita desde un par no enlazante del O hacia uno de los orbitales *d* vacíos del Mn.



$KMnO_4$



K_2CrO_4



$KClO_4$

▲ **FIGURA 23.35** **Los colores de los compuestos pueden provenir de las transiciones por transferencia de carga.** $KMnO_4$ y K_2CrO_4 son coloridos debido a sus transiciones de transferencia de carga de ligando a metal en sus aniones. El anión del $KClO_4$ no tiene orbitales *d* ocupados y su transición de transferencia de carga es a mayor energía, correspondiente a una absorción ultravioleta; por lo tanto, se observa blanco.

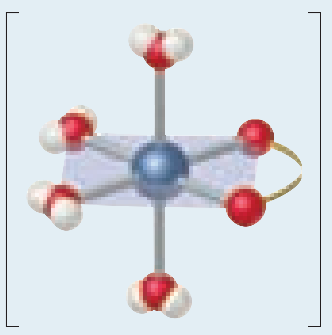
que el enlace en los complejos debe tener cierto carácter covalente. Por lo tanto, la teoría del orbital molecular (Secciones 9.7 y 9.8) también permite describir los enlaces en los complejos, aunque la aplicación de la teoría del orbital molecular a los compuestos de coordinación no se explicará aquí. La teoría del campo cristalino, aunque no es completamente precisa en todos los detalles, ofrece una primera descripción adecuada y útil de la estructura electrónica de los complejos.

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO Conjunción de conceptos

El ion oxalato tiene la estructura de Lewis que aparece en la tabla 23.4. ***a***) Muestre la geometría del complejo formado cuando este ion se coordina con cobalto(II) para formar $[Co(C_2O_4)(H_2O)_4]$. ***b***) Escriba la fórmula de la sal formada mediante la coordinación de tres iones oxalato con Co(II), suponiendo que el catión de balanceo de carga es Na^+. ***c***) Esquematice todos los isómeros geométricos posibles para el complejo de cobalto formado en el inciso *b*). ¿Alguno de estos es un isómero quiral? Explique. ***d***) La constante de equilibrio para la formación del complejo de cobalto(II) que se produce mediante la coordinación de los tres aniones oxalato, como en el inciso *b*), es 5.0×10^9, y la constante de equilibrio para la formación del complejo de cobalto(II) con tres moléculas de *orto*-fenantrolina (tabla 23.4) es 9×10^{19}. A partir de estos resultados, ¿cuáles son sus conclusiones con respecto a las propiedades de la base de Lewis de los dos ligandos hacia el cobalto(II)? ***e***) Utilice el método descrito en el ejercicio resuelto 17.14 y calcule la concentración del ion Co(II) libre acuoso en una disolución que inicialmente contiene ion oxalato 0.040 *M* y $Co^{2+}(ac)$ 0.0010 *M*.

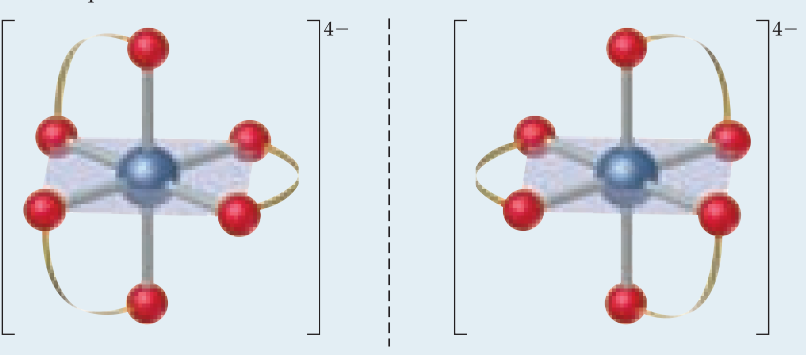
SOLUCIÓN

a) El complejo formado mediante la coordinación de un ion oxalato es octaédrico:



b) Debido a que el ion oxalato tiene una carga de 2−, la carga neta de un complejo con tres aniones oxalato y un ion Co^{2+} es 4−. Por lo tanto, el compuesto de coordinación tiene la fórmula $Na_4[Co(C_2O_4)_3)]$.

c) Solo existe un isómero geométrico. Sin embargo, el complejo es quiral, de la misma manera que el complejo $[Co(en)_3]^{3+}$ (figura 23.22). Las dos imágenes especulares no se pueden superponer, así que existen dos enantiómeros:



d) El ligando *orto*-fenantrolina es bidentado, como el ligando oxalato, así que ambos presentan el efecto quelato. De esta forma, se concluye que la *orto*-fenantrolina es una base de Lewis más fuerte hacia el Co^{2+} que el oxalato. Esta conclusión es congruente con lo aprendido en la sección 16.7, acerca de las bases de nitrógeno que por lo general son más fuertes que las bases de oxígeno. (Por ejemplo, recuerde que NH_3 es una base más fuerte que H_2O).

e) El equilibrio que se debe considerar implica 3 moles del ion oxalato (representadas como Ox^{2-}).

$$Co^{2+}(ac) + 3\,Ox^{2-}(ac) \rightleftharpoons [Co(Ox)_3]^{4-}(ac)$$

La expresión para la constante de formación es

$$K_f = \frac{[[Co(Ox)_3]^{4-}]}{[Co^{2+}][Ox^{2-}]^3}$$

Debido a que K_f es muy grande, podemos suponer que, en esencia, todo el Co^{2+} se convierte en el complejo de oxalato. Con esta suposición, la concentración final de $[Co(Ox)_3]^{4-}$ es 0.0010 M y la del ion oxalato es $[Ox^{2-}] = (0.040) - 3(0.0010) = 0.037\ M$ (reaccionan tres iones Ox^{2-} con cada ion Co^{2+}). Entonces se tiene

$$[Co^{2+}] = xM, [Ox^{2-}] \cong 0.037\ M, [[Co(Ox)_3]^{4-}] \cong 0.0010\ M$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio, resulta

$$K_f = \frac{(0.0010)}{x(0.037)^3} = 5 \times 10^9$$

Al despejar x se obtiene $4 \times 10^{-9}\ M$. A partir de esto, se observa que el oxalato se ha coordinado con prácticamente todo el Co^{2+} presente en la disolución, salvo una fracción minúscula.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

SECCIÓN 23.1 Los **minerales,** compuestos inorgánicos sólidos, son elementos metálicos que se encuentran en la naturaleza. La **metalurgia** es la ciencia y la tecnología de la extracción de metales de la tierra y de su procesamiento para uso posterior. Los metales de transición se caracterizan por la ocupación incompleta de los orbitales *d*. La presencia de electrones *d* en los elementos de transición conduce a múltiples estados de oxidación. Conforme se procede a través de los metales de transición en una fila dada de la tabla periódica, la atracción entre el núcleo y los electrones de valencia se incrementa más marcadamente para los electrones *d* que para los electrones *s*. Como resultado, los últimos elementos de transición en un periodo tienden a tener estados de oxidación más bajos.

Los radios iónicos y atómicos de metales de transición del periodo 5 son mayores que en los metales del periodo 4. Los metales de transición de los periodos 5 y 6 tienen radios iónicos y atómicos comparables, y también son similares en otras propiedades. Esta semejanza se debe a la **contracción lantánida**.

La presencia de electrones no apareados en los orbitales de valencia conduce al comportamiento magnético en los metales de transición y sus compuestos. En las sustancias **ferromagnéticas**, **ferrimagnéticas** y **antiferromagnéticas**, los espines de los electrones no apareados en átomos de un sólido se ven afectados por los espines de átomos vecinos. En una sustancia ferromagnética, todos los espines apuntan en la misma dirección. En una sustancia antiferromagnética, los espines apuntan en direcciones opuestas y se eliminan entre sí. En una sustancia ferrimagnética, los espines apuntan en direcciones opuestas pero no se eliminan completamente entre sí. Las sustancias ferromagnéticas y ferrimagnéticas se emplean para elaborar imanes permanentes.

SECCIÓN 23.2 Los **compuestos de coordinación** son sustancias que contienen **complejos metálicos**. Los complejos metálicos contienen iones metálicos enlazados a varios aniones o moléculas circundantes conocidos como **ligandos**. El ion metálico y sus ligandos constituyen la **esfera de coordinación** del complejo. El número de átomos unidos al ion metálico es el **número de coordinación** del ion metálico. Los números de coordinación más comunes son 4 y 6; las geometrías de coordinación más comunes son la tetraédrica, cuadrada plana y octaédrica.

SECCIÓN 23.3 Los ligandos que solo ocupan un sitio en una esfera de coordinación se llaman **ligandos monodentados**. El átomo del ligando unido al ion metálico es el **átomo donador**. Los ligandos que tienen dos átomos donadores son **ligandos bidentados**. Los **ligandos polidentados** tienen tres o más átomos donadores. Los ligandos bidentados y polidentados también se llaman **agentes quelantes**. En general, los agentes quelantes forman complejos más estables que los ligandos monodentados, una observación conocida como **efecto quelato**. Muchas moléculas biológicamente importantes, como las **porfirinas**, son complejos de agentes quelantes. Un grupo relacionado de pigmentos de las plantas, conocido como **clorofila**, es importante en la **fotosíntesis**, el proceso mediante el cual las plantas utilizan la energía solar para convertir CO_2 y H_2O en carbohidratos.

SECCIÓN 23.4 Al nombrar a los compuestos de coordinación, se especifican el número y tipo de ligandos unidos al ion metálico, así como el estado de oxidación del ion metálico. Los **isómeros** son compuestos con la misma composición, pero con una distribución diferente de átomos y, por lo tanto, con propiedades distintas. Los **isómeros estructurales** difieren en la disposición de los enlaces de los ligandos. La **isomería de enlace** ocurre cuando un ligando puede coordinarse con un ion metálico a través de uno u otro de los dos átomos donadores. Los **isómeros de esfera de coordinación** contienen ligandos diferentes en la esfera de coordinación. Los **estereoisómeros** son isómeros con los mismos arreglos de enlaces químicos, pero con diferentes distribuciones espaciales de ligandos. Las formas más comunes de estereoisomería son la **isomería geométrica** y la **isomería óptica**. Los isómeros geométricos difieren entre sí en las posiciones relativas de los átomos donadores en la esfera de coordinación; los más comunes son los isómeros *cis-trans*. Los isómeros ópticos son imágenes especulares, imposibles de superponer una con otra. Los isómeros geométricos difieren entre sí en sus propiedades químicas y físicas; sin embargo, los isómeros ópticos, o **enantiómeros,** son **quirales**, lo que significa que tienen un sentido específico hacia la "derecha" o hacia la "izquierda" y difieren solo en la presencia de un ambiente quiral. Los isómeros ópticos se distinguen entre sí por sus interacciones con la luz polarizada en un plano; las disoluciones de un isómero giran el plano de polarización hacia la derecha (**dextrorrotatorio**), y las disoluciones de su imagen especular giran el plano hacia la izquierda (**levorrotatorio**). Por lo tanto, las moléculas quirales son **ópticamente activas**. Una mezcla 50-50 de dos isómeros ópticos no gira la luz polarizada en un plano y se dice que es **racémica**.

SECCIÓN 23.5 Una sustancia tiene un color particular porque refleja o transmite luz de dicho color o porque absorbe la luz del **color complementario**. La cantidad de luz absorbida por una muestra como una función de la longitud de onda se conoce como su **espectro de absorción**. La luz absorbida proporciona la energía para excitar los electrones hacia estados de energía más altos.

Es posible determinar el número de electrones no apareados en un complejo a partir de su grado de paramagnetismo. Los compuestos con electrones apareados son diamagnéticos.

SECCIÓN 23.6 La **teoría del campo cristalino** explica con éxito muchas propiedades de los compuestos de coordinación, incluyendo su color y magnetismo. En la teoría del campo cristalino, la interacción entre el ion metálico y el ligando se considera como electrostática. Debido a que algunos orbitales *d* apuntan directamente hacia los ligandos mientras que otros se apuntan entre ellos, los ligandos ocasionan el desdoblamiento de las energías de los orbitales *d* del metal. Para un complejo octaédrico, los orbitales *d* se desdoblan en un conjunto de menor energía de tres orbitales degenerados (el conjunto t_2) y un conjunto de mayor energía de dos orbitales degenerados (el conjunto *e*). La luz visible puede provocar una **transición *d-d***, en la cual se excita un electrón desde un orbital *d* de baja energía hacia un orbital *d* de alta energía. La **serie espectroquímica** ordena los ligandos de acuerdo con su capacidad para desdoblar las energías de los orbitales *d* en complejos octaédricos.

Los ligandos de campo fuerte crean un desdoblamiento de las energías de los orbitales *d* que es lo suficientemente grande para superar la **energía de apareamiento de espines**. Entonces los electrones *d* se aparean preferentemente en los orbitales de menor energía, produciendo **complejos de espín bajo**. Cuando los ligandos ejercen un campo cristalino débil, el desdoblamiento de los orbitales *d* es pequeño. Entonces los electrones ocupan preferentemente los orbitales *d* de mayor energía en vez de aparearse en el conjunto de menor energía, y producen un **complejo de espín alto**.

La teoría del campo cristalino también se aplica a complejos tetraédricos y cuadrados planos, lo que origina patrones diferentes de desdoblamiento de orbitales *d*. En un campo cristalino tetraédrico, el desdoblamiento de los orbitales *d* da como resultado un conjunto t_2 de alta energía y un conjunto *e* de baja energía, lo opuesto al caso octaédrico. El desdoblamiento mediante un campo cristalino tetraédrico es mucho menor que el correspondiente a un campo cristalino octaédrico, así que los complejos tetraédricos siempre son de espín alto.

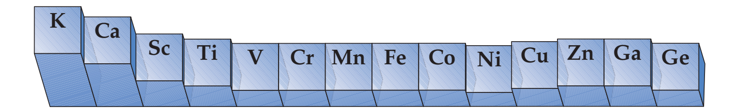
HABILIDADES CLAVE

- Describir las tendencias periódicas en los radios y en los estados de oxidación de los iones de metales de transición, incluyendo el origen y efecto de la contracción lantánida. (Sección 23.1)
- Determinar el número de oxidación y el número de electrones *d* para los iones metálicos en complejos. (Sección 23.2)
- Distinguir entre ligandos quelantes y no quelantes. (Sección 23.3)
- Mencionar los compuestos de coordinación a partir de su fórmula y escribir su fórmula a partir de su nombre. (Sección 23.4)
- Reconocer y dibujar los isómeros geométricos de un complejo. (Sección 23.4)
- Reconocer y dibujar los isómeros ópticos de un complejo. (Sección 23.4)
- Utilizar la teoría del campo cristalino para explicar los colores y para determinar el número de electrones no apareados en un complejo. (Secciones 23.5 y 23.6)

EJERCICIOS

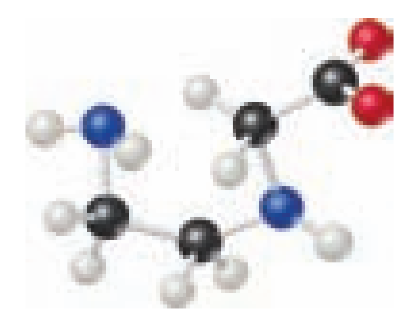
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

23.1 Este esquema muestra la variación en una importante propiedad de los metales desde K hasta Ge. ¿Se trata de la propiedad de los radios atómicos, de la electronegatividad, o de la primera energía de ionización? Explique su elección. [Sección 23.1]



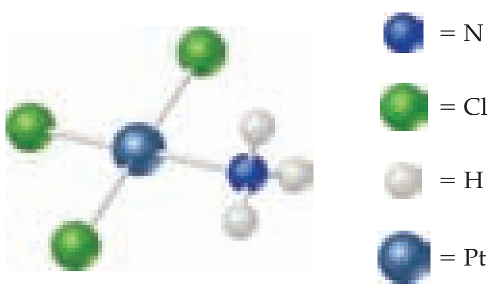
23.2 ***a***) Dibuje la estructura del Pt(en)Cl_2. ***b***) ¿Cuál es el número de coordinación del platino en este complejo, y cuál es la geometría de coordinación? ***c***) ¿Cuál es el estado de oxidación del platino? [Sección 23.2]

23.3 Represente la estructura de Lewis para el ligando mostrado en la próxima columna. ***a***) ¿Cuáles átomos pueden funcionar como átomos donadores? Clasifique este ligando como monodentado, bidentado o tridentado. ***b***) ¿Cuántos de estos ligandos son necesarios para llenar la esfera de coordinación en un complejo octaédrico? [Sección 23.2]

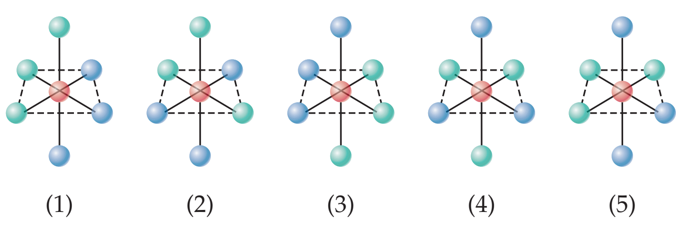


$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CO_2^-$

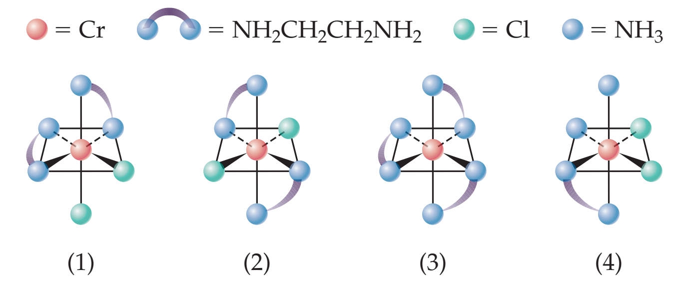
23.4 El ion complejo que aquí se muestra tiene una carga 1−. Mencione de qué ion complejo se trata. [Sección 23.4]



23.5 Existen dos isómeros geométricos de complejos octaédricos del tipo MA_3X_3, donde M es un metal, y A y X son ligandos monodentados. De los complejos que aquí se muestran, ¿cuáles son idénticos a (1)?, y ¿cuáles son los isómeros geométricos de (1)? [Sección 23.4]



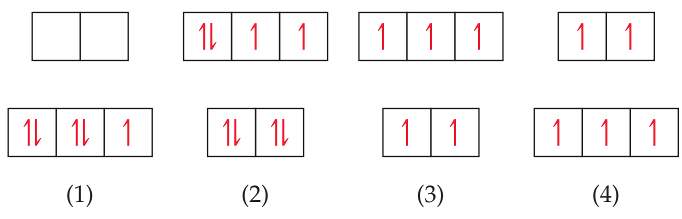
23.6 ¿Cuál de los siguientes complejos son quirales? Explique. [Sección 23.4]



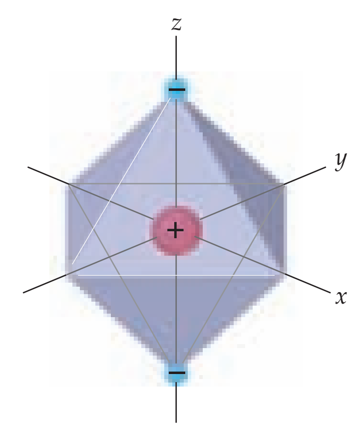
23.7 Suponga que las dos disoluciones que aparecen a continuación tienen un espectro de absorción con un solo pico de absorción, como el que se muestra en la figura 23.26. ¿Cuál color absorbe cada disolución de manera más intensa? [Sección 23.5]



23.8 ¿Cuál de estos diagramas de desdoblamiento del campo cristalino representa: ***a***) un complejo de Fe^{3+} octaédrico de campo débil, ***b***) un complejo de Fe^{3+} octaédrico de campo fuerte, ***c***) un complejo de Fe^{3+} tetraédrico, ***d***) un complejo de Ni^{2+} tetraédrico? (Los diagramas no indican las magnitudes relativas de Δ). [Sección 23.6]



23.9 En el campo cristalino lineal que aquí se muestra, las cargas negativas están sobre el eje *z*. Mediante la figura 23.28 como una guía, prediga cuál orbital *d* tiene los lóbulos más cercanos a las cargas. ¿Cuáles dos tienen lóbulos más alejados de las cargas? Prediga el desdoblamiento del campo cristalino de los orbitales *d* en complejos lineales. [Sección 23.6]



23.10 Dos complejos de Fe(II) son de espín bajo, pero tienen diferentes ligandos. Una disolución de uno es verde y una disolución del otro es roja. ¿Cuál disolución es probable que contenga el complejo con el ligando de campo fuerte? [Sección 23.6]

METALES DE TRANSICIÓN (sección 23.1)

23.11 Explique la contracción lantánida y describa cómo afecta las propiedades de los elementos de metales de transición.

23.12 Realice una gráfica del radio atómico contra el número de valencia de los electrones *d* para los metales de transición del periodo 5, y explique la tendencia.

23.13 El estado de oxidación +2 es común para casi todos los metales de transición. Proponga una explicación.

23.14 No se conocen compuestos en los cuales el escandio se encuentre en el estado de oxidación +2. Proponga una explicación.

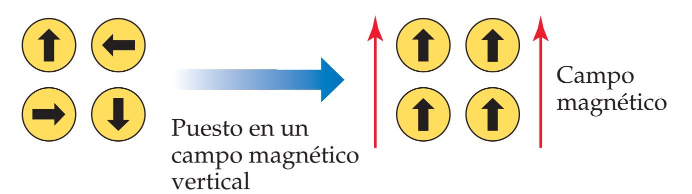
23.15 Escriba las configuraciones electrónicas del estado base de ***a***) Ti^{3+}, ***b***) Ru^{2+}, ***c***) Au^{3+}, ***d***) Mn^{4+}.

23.16 ¿Cuántos electrones están en los orbitales *d* de valencia en estos iones de metales de transición? ***a***) Co^{3+}, ***b***) Cu^{+}, ***c***) Cd^{2+}, ***d***) Os^{3+}.

23.17 Explique la diferencia entre una sustancia diamagnética y una sustancia paramagnética.

23.18 Distinga entre una sustancia ferromagnética, una antiferromagnética y una ferrimagnética.

23.19 ¿Qué tipo de magnetismo se exhibe en este diagrama?



23.20 Los óxidos del hierro más importantes son la magnetita, Fe_3O_4, y la hematita, Fe_2O_3. ***a***) ¿Cuáles son los estados de oxidación del hierro en estos compuestos? ***b***) Uno de estos óxidos de hierro es ferrimagnético y el otro es antiferromagnético. ¿Cuál óxido de hierro es más probable que muestre cuál tipo de magnetismo? Explique.

COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN (sección 23.2)

23.21 ***a***) ¿Cuál es la diferencia entre los conceptos de Werner de la *valencia primaria* y la *valencia secundaria*? ¿Qué términos se utilizan ahora para estos conceptos? ***b***) ¿Por qué la molécula de NH_3 puede actuar como un ligando, pero la molécula de BH_3 no?

23.22 ***a***) ¿Cuál es el significado del término *número de coordinación*, como se aplica a complejos metálicos? ***b***) Dé un ejemplo de un ligando que sea neutro y un ejemplo de otro que esté cargado negativamente. ***c***) ¿Esperaría que los ligandos con carga positiva sean comunes? Explique. ***d***) ¿Qué tipo de enlace químico es característico de los compuestos de coordinación? Ejemplifique con el compuesto $Co(NH_3)_6Cl_3$. ***e***) ¿Cuáles son los números de coordinación más comunes para complejos metálicos?

23.23 Un complejo se escribe como $NiBr_2 \cdot 6\ NH_3$. ***a***) ¿Cuál es el estado de oxidación del átomo de Ni en este complejo? ***b***) ¿Cuál es el número de coordinación probable para el complejo? ***c***) Si el complejo se trata con $AgNO_3(ac)$ en exceso, ¿cuántos moles de AgBr se precipitarán por mol de complejo?

23.24 Un cierto complejo de metal M se formula como $MCl_3 \cdot 3\ H_2O$. El número de coordinación del complejo no se conoce, pero se espera que sea de 4 o 6. ***a***) ¿Las medidas de conductividad dan información acerca del número de coordinación? ***b***) Al utilizar las medidas de conductividad para evaluar cuáles ligandos están enlazados al ion metálico, ¿qué se puede suponer con respecto a la velocidad a la cual los ligandos entran o salen de la esfera de coordinación del metal? ***c***) Suponga que experimentalmente se determina que este complejo existe en disolución acuosa como una especie individual. Proponga un probable número de coordinación y el número y tipo de cada ligando.

23.25 Indique el número de coordinación y el número de oxidación del metal, así como el número y tipo de cada átomo donador de los ligandos para cada uno de los siguientes complejos:
a) $Na_2[CdCl_4]$
b) $K_2[MoOCl_4]$
c) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
d) $[Ni(CN)_5]^{3-}$
e) $K_3[V(C_2O_4)_3]$
f) $[Zn(en)_2]Br_2$

23.26 Indique el número de coordinación y el número de oxidación del metal, así como el número y tipo de cada átomo donador de los ligandos para cada uno de los siguientes complejos:
a) $K_3[Co(CN)_6]$
b) $Na_2[CdBr_4]$
c) $[Pt(en)_3](ClO_4)_4$
d) $[Co(en)_2(C_2O_4)]^+$
e) $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
f) $[Cu(bipi)_2I]I$

LIGANDOS COMUNES EN LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN (sección 23.3)

23.27 ***a***) ¿Cuál es la diferencia entre un ligando monodentado y un ligando bidentado? ***b***) ¿Cuántos ligandos bidentados son necesarios para llenar la esfera de coordinación de un complejo hexacoordinado? ***c***) Se le indica que cierta molécula puede funcionar como un ligando tridentado. De acuerdo con esta afirmación, ¿qué sabe con respecto a la molécula?

23.28 Para cada uno de los siguientes ligandos polidentados, determine i. el número máximo de sitios de coordinación que puede ocupar el ligando en un solo ion metálico y ii. el número y el tipo de átomos donadores en el ligando: ***a***) etilendiamina (en), ***b***) bipiridina (bipi), ***c***) el anión oxalato ($C_2O_4^{2-}$), ***d***) el ion 2− de la molécula de porfina (figura 23.13); ***e***) $[EDTA]^{4-}$.

23.29 Los ligandos polidentados pueden variar en el número de posiciones de coordinación que ocupan. En cada uno de los siguientes, identifique el ligando polidentado presente e indique el número probable de posiciones de coordinación que ocupa:
a) $[Co(NH_3)_4(o\text{-fen})]Cl_3$
b) $[Cr(C_2O_4)(H_2O)_4]Br$
c) $[Cr(EDTA)(H_2O)]^-$
d) $[Zn(en)_2](ClO_4)_2$

23.30 Indique el número de coordinación probable del metal en cada uno de los siguientes complejos:
a) $[Rh(bipi)_3](NO_3)_3$
b) $Na_3[Co(C_2O_4)_2Cl_2]$
c) $[Cr(o\text{-fen})_3](CH_3COO)_3$
d) $Na_2[Co(EDTA)Br]$

23.31 ***a***) ¿Qué significa el término *efecto quelato*? ***b***) En general, ¿cuál factor termodinámico es responsable del efecto quelato? ***c***) ¿Por qué los ligandos polidentados con frecuencia se llaman *agentes secuestrantes*?

23.32 La *piridina* (C_5H_5N), que se abrevia pi, es la molécula:



a) ¿Por qué se hace referencia a la piridina como un ligando monodentado? ***b***) Para la reacción en equilibrio:

$$[Ru(pi)_4(bipi)]^{2+} + 2\ pi \rightleftharpoons [Ru(pi)_6]^{2+} + bipi$$

¿qué podría predecirse para la magnitud de la constante de equilibrio? Explique su respuesta.

23.33 ¿El siguiente ligando es quelante? Explique.

23.34 ¿Cuál es la geometría alrededor del centro metálico en este complejo? ¿Se esperaría que este complejo tenga contraiones? Explique.

NOMENCLATURA E ISOMERÍA EN LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN (sección 23.4)

23.35 Escriba la fórmula para cada uno de los siguientes compuestos; asegúrese de utilizar corchetes para indicar la esfera de coordinación:
a) nitrato de hexaaminocromo(III)
b) sulfato de tetraaminocarbonatocobalto(III)
c) bromuro de diclorobis(etilendiamina)platino(IV)
d) diacuotetrabromovanadato(III) de potasio
e) tetrayodomercurato(II) de bis(etilendiamina)zinc(II).

23.36 Escriba la fórmula para cada uno de los siguientes compuestos; asegúrese de utilizar corchetes para indicar la esfera de coordinación:
a) perclorato de tetraacuodibromomanganeso(III)
b) cloruro de bis(bipiridilo)cadmio(II)
c) tetrabromo(*orto*-fenantrolina)-cobaltato(III) de potasio
d) diaminotetracianocromato(III) de cesio
e) tris(oxalato)cobaltato(III) de tris(etilendiamin)rodio(III)

23.37 Escriba los nombres de los siguientes compuestos; utilice las reglas de nomenclatura estándar para los complejos de coordinación:
a) $[Rh(NH_3)_4Cl_2]Cl$
b) $K_2[TiCl_6]$
c) $MoOCl_4$
d) $[Pt(H_2O)_4(C_2O_4)]Br_2$

23.38 Escriba los nombres de los siguientes compuestos de coordinación:
a) $[Cd(en)Cl_2]$
b) $K_4[Mn(CN)_6]$
c) $[Cr(NH_3)_5CO_3]Cl$
d) $[Ir(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_3$

23.39 Mediante la escritura de fórmulas o el dibujo de estructuras relacionadas con cualquiera de estos tres complejos,
$[Co(NH_3)_4Br_2]Cl$
$[Pd(NH_3)_2(ONO)_2]$
cis-$[V(en)_2Cl_2]^+$,
ilustre ***a***) la isomería geométrica, ***b***) la isomería de enlace, ***c***) la isomería óptica, ***d***) la isomería de esfera de coordinación.

23.40 ***a***) Dibuje los dos isómeros de enlace de $[Co(NH_3)_5SCN]^{2+}$. ***b***) Dibuje los dos isómeros geométricos de $[Co(NH_3)_3Cl_3]^{2+}$. ***c***) Es posible preparar dos compuestos con la fórmula $Co(NH_3)_5ClBr$. Utilice fórmulas estructurales para mostrar de qué manera difieren. ¿Qué tipo de isomería ilustra?

23.41 Se prepara un complejo tetra-coordinado MA_2B_2 y se descubre que tiene dos isómeros diferentes. ¿Es posible determinar a partir de esta información si el complejo es cuadrado plano o tetraédrico? Si es así, ¿cuál es?

23.42 Considere un complejo octaédrico MA_3B_3. ¿Cuántos isómeros geométricos se esperan para este compuesto? ¿Alguno de los isómeros será ópticamente activo? Si es así, ¿cuál es?

23.43 Esquematice todos los estereoisómeros posibles de ***a***) $[Cd(H_2O)_2Cl_2]$ tetraédrico, ***b***) $[IrCl_2(PH_3)_2]^-$ cuadrado plano, ***c***) $[Fe(o\text{-}fen)_2Cl_2]^+$ octaédrico.

23.44 Esquematice todos los estereoisómeros posibles de ***a***) $[Rh(bipi)\text{-}(o\text{-}fen)_2]^{3+}$, ***b***) $[Co(NH_3)_3(bipi)Br]^{2+}$, ***c***) $[Pd(en)(CN)_2]$ cuadrado-plano.

COLOR Y MAGNETISMO EN LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN; TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO (secciones 23.5 y 23.6)

23.45 ***a***) ¿Es posible ver la luz de 300 nm de longitud de onda? ***b***) ¿Qué significa el término *color complementario*? ***c***) ¿Cuál es la importancia de los colores complementarios para comprender los colores de los complejos metálicos? ***d***) Si un complejo absorbe luz a 610 nm, ¿cuál es la energía de esta absorción en kJ/mol?

23.46 ***a***) Un complejo absorbe luz en el intervalo de 200 a 300 nm. ¿Se espera que tenga color visible? ***b***) Una disolución de un compuesto es de color verde. ¿Significa necesariamente que la disolución absorbe todos los colores de la luz visible además del verde? Explique. ***c***) ¿Qué información por lo general está presente en un *espectro de absorción de luz visible* de un compuesto? ***d***) ¿Qué energía se asocia con una absorción a 440 nm en kJ/mol?

23.47 ¿Es posible que un complejo Fe(II) octaédrico de espín bajo sea paramagnético? Explique.

23.48 Si un complejo de metal de transición tiene un número par de electrones *d* de valencia, ¿significa necesariamente que el complejo es diamagnético? Explique.

23.49 En la teoría de campo cristalino, los ligandos se modelan como si tuvieran cargas negativas puntuales. ¿Cuál es la base de esta suposición, y cómo se relaciona con la naturaleza de los enlaces metal-ligandos?

23.50 Explique por qué los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} tienen menor energía que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ en la presencia de un arreglo octaédrico de ligandos en torno al ion metálico central.

23.51 ***a***) Dibuje un diagrama que muestre la definición de la *energía de desdoblamiento del campo cristalino* (Δ) para un campo cristalino octaédrico. ***b***) ¿Cuál es la relación entre la magnitud de Δ y la energía de la transición *d-d* para un complejo d^1? ***c***) Calcule Δ en kJ/mol si un complejo d^1 tiene una absorción máxima a 545 nm.

23.52 Como se muestra en la figura 23.26, la transición *d-d* de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ produce una absorción máxima a una longitud de onda de cerca de 500 nm. ***a***) ¿Cuál es la magnitud de Δ para $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ en kJ/mol? ***b***) ¿Cuál es la *serie espectroquímica*? ¿Cómo cambiaría la magnitud de Δ si los ligandos H_2O en $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se reemplazaran con ligandos NH_3?

23.53 Explique por qué muchos compuestos ciano de iones divalentes de metales de transición son amarillos, mientras que muchos complejos acuo de estos iones son azules o verdes.

23.54 ***a***) El ion $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ tiene una absorción máxima a aproximadamente 725 nm, mientras que el ion $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ absorbe aproximadamente a 570 nm. Prediga el color de una disolución de cada ion. ***b***) La absorción máxima del ion $[Ni(en)_3]^{2+}$ ocurre aproximadamente a 545 nm, y la del ion $[Ni(bipi)_3]^{2+}$ sucede alrededor de 520 nm. A partir de estos datos, indique las fuerzas relativas de los campos de ligandos creados por los cuatro ligandos involucrados.

23.55 Escriba el número de electrones *d* (de valencia) asociados con el ion metálico central en cada uno de los siguientes complejos: ***a***) $K_3[TiCl_6]$, ***b***) $Na_3[Co(NO_2)_6]$, ***c***) $[Ru(en)_3]Br_3$, ***d***) $[Mo(EDTA)]ClO_4$, ***e***) $K_3[ReCl_6]$.

23.56 Escriba el número de electrones *d* (de valencia) asociados con el ion metálico central en cada uno de los siguientes complejos: ***a)*** $K_3[Fe(CN)_6]$, ***b)*** $[Mn(H_2O)_6](NO_3)_2$, ***c)*** $Na[Ag(CN)_2]$, ***d)*** $[Cr(NH_3)_4Br_2]ClO_4$, ***e)*** $[Sr(EDTA)]^{2-}$.

23.57 Un compañero de estudios dice: "Por lo general, un ligando de campo débil significa que el complejo es de espín alto". ¿Está en lo correcto? Explique.

23.58 Un compañero de estudios expresa: "Un ligando de campo fuerte significa que el ligando se une fuertemente al ion metálico". ¿Está en lo correcto? Explique.

23.59 Para cada uno de los siguientes metales, escriba la configuración electrónica del átomo y su ion 2+: ***a)*** Mn, ***b)*** Ru, ***c)*** Rh. Dibuje el diagrama de niveles de energía del campo cristalino para los orbitales *d* de un complejo octaédrico y muestre la ubicación de los electrones *d* para cada ion 2+, suponiendo un complejo de campo fuerte. ¿Cuántos electrones no apareados hay en cada caso?

23.60 Para cada uno de los siguientes metales, escriba la configuración electrónica del átomo y su ion 3+: ***a)*** Ru, ***b)*** Mo, ***c)*** Co. Dibuje el diagrama de niveles de energía del campo cristalino para los orbitales *d* de un complejo octaédrico, y muestre la ubicación de los electrones *d* para cada ion 3+, suponiendo un complejo de campo débil. ¿Cuántos electrones no apareados existen en cada caso?

23.61 Dibuje los diagramas de niveles de energía del campo cristalino y muestre la ubicación de los electrones *d* para cada uno de los siguientes: ***a)*** $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ (cuatro electrones no apareados), ***b)*** $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (espín alto), ***c)*** $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ (espín bajo), ***d)*** $[IrCl_6]^{2-}$ (espín bajo), ***e)*** $[Cr(en)_3]^{3+}$, ***f)*** $[NiF_6]^{4-}$.

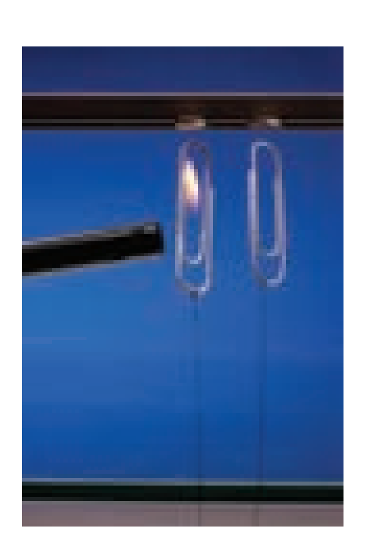
23.62 Dibuje los diagramas de niveles de energía del campo cristalino y muestre la ubicación de los electrones para los siguientes complejos: ***a)*** $[VCl_6]^{3-}$, ***b)*** $[FeF_6]^{3-}$ (un complejo de espín alto), ***c)*** $[Ru(bipi)_3]^{3+}$ (un complejo de espín bajo), ***d)*** $[NiCl_4]^{2-}$ (tetraédrico), ***e)*** $[PtBr_6]^{2-}$, ***f)*** $[Ti(en)_3]^{2+}$.

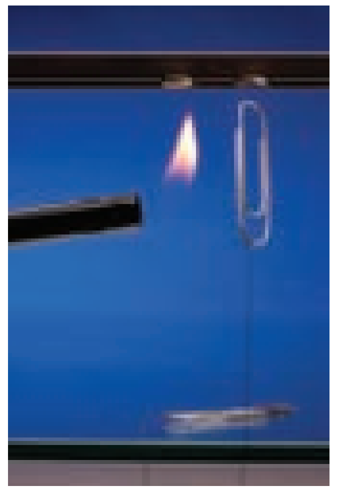
23.63 El complejo $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$ contiene cinco electrones no apareados. Esquematice el diagrama de niveles de energía para los orbitales *d*, e indique la ubicación de los electrones para este ion complejo. ¿El ion es un complejo de espín alto o espín bajo?

23.64 El ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ tiene un electrón no apareado, mientras que el $[Fe(NCS)_6]^{3-}$ tiene cinco electrones no apareados. A partir de estos resultados, ¿qué concluye respecto a si cada compuesto tiene un espín alto o un espín bajo? ¿Qué diría acerca de la ubicación del NCS^- en la serie espectroquímica?

EJERCICIOS ADICIONALES

23.65 La *temperatura de Curie* es aquella en la cual el sólido ferromagnético pasa a paramagnético; en el caso del níquel, la temperatura de Curie es 354 °C. Conociendo esto, amarre un hilo a dos clips de níquel y mantenga los clips cerca de un imán permanente. El imán atrae a los clips, como se muestra en la fotografía de la izquierda. Ahora caliente uno de los clips con un encendedor, y el clip caerá (fotografía de la derecha). Explique qué ocurrió.





23.66 Explique por qué los metales de transición en los periodos 5 y 6 tienen radios casi idénticos en cada grupo.

23.67 De acuerdo con los valores de la conductancia molar para la serie de los complejos de platino(IV), que aparecen a continuación, escriba la fórmula para cada complejo con la finalidad de mostrar cuáles ligandos se encuentran en la esfera de coordinación del metal. Como ejemplo, las conductancias molares de NaCl y $BaCl_2$ 0.050 *M* son de 107 ohm^{-1} y 197 ohm^{-1}, respectivamente.

Complejo	Conductancia molar (ohm^{-1})* de disolución 0.050 *M*
$Pt(NH_3)_6Cl_4$	523
$Pt(NH_3)_4Cl_4$	228
$Pt(NH_3)_3Cl_4$	97
$Pt(NH_3)_2Cl_4$	0
$KPt(NH_3)Cl_5$	108

*El ohm es la unidad de resistencia; la conductancia es la inversa de la resistencia.

23.68 ***a)*** Un compuesto con la fórmula $RuCl_3 \cdot 5\ H_2O$ se disuelve en agua y forma una disolución que es aproximadamente del mismo color que el sólido. Inmediatamente después de formada la disolución, la adición de $AgNO_3(ac)$ en exceso forma 2 moles de AgCl sólido por mol de complejo. Escriba la fórmula para el compuesto y muestre cuáles ligandos tienen más probabilidad de estar presentes en la esfera de coordinación. ***b)*** Después de que una disolución de $RuCl_3 \cdot 5\ H_2O$ estuvo en reposo por cerca de un año, la adición de $AgNO_3(ac)$ precipita 3 moles de AgCl por mol de complejo. ¿Qué ocurrió en el tiempo transcurrido?

23.69 Dibuje la estructura del complejo en cada uno de los siguientes compuestos y dé el nombre completo del compuesto:
a) *cis*-$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$
b) $Na_2[Ru(H_2O)Cl_5]$
c) *trans*-$NH_4[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$
d) *cis*-$[Ru(en)_2Cl_2]$

23.70 ***a)*** ¿Cuáles de los iones complejos del ejercicio 23.69 tienen un plano especular? ***b)*** ¿Será ópticamente activo alguno de los complejos? Explique.

23.71 La molécula *dimetilfosfinoetano* $[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2$, que se abrevia como dmpe] se utiliza como ligando para algunos complejos que funcionan como catalizadores. Un complejo que contiene este ligando es $Mo(CO)_4(dmpe)$. ***a)*** Dibuje la estructura de Lewis para el dmpe y compárelo con la etilendiamina como un ligando coordinado. ***b)*** ¿Cuál es el estado de oxidación del Mo en $Na_2[Mo(CN)_2(CO)_2(dmpe)]$? ***c)*** Esque-

matice la estructura del ion $[Mo(CN)_2(CO)_2(dmpe)]^{2-}$, incluyendo a todos los isómeros posibles.

23.72 Aunque la configuración *cis* se conoce para $[Pt(en)Cl_2]$, no se conoce forma *trans* alguna. ***a***) Explique por qué el compuesto *trans* no es posible. ***b***) ¿Sería más probable que $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, y no en $(NH_2CH_2CH_2NH_2)$, formara el compuesto *trans*? Explique.

23.73 El ion acetilacetona forma complejos muy estables con muchos iones metálicos. Actúa como un ligando bidentado, y se coordina con el metal en dos posiciones adyacentes. Suponga que uno de los grupos CH_3 del ligando se reemplaza por un grupo CF_3, como aparece a continuación.

Trifluorometil acetilacetonato (tfac)

$$\left[CF_3—C(=O)—CH=C(—O^{-})—CH_3 \right]^-$$

Esquematice todos los isómeros posibles para el complejo con los tres ligandos tfac en el cobalto(III). (Puede utilizar el símbolo ●⌒○ para representar el ligando).

23.74 Escriba afirmaciones breves acerca de la relevancia de los siguientes complejos en los sistemas vivos: ***a***) la hemoglobina, ***b***) clorofilas, ***c***) sideróforos.

23.75 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para representar las siguientes observaciones. (En algunos casos, el complejo involucrado se ha analizado previamente en el libro). ***a***) El cloruro de plata sólido se disuelve en un exceso de amoniaco acuoso. ***b***) El complejo verde $[Cr(en)_2Cl_2]Cl$, en tratamiento con agua por un largo periodo, lo convierte en un complejo café-naranja. La reacción de $AgNO_3$ con una disolución del producto precipita 3 moles de AgCl por mol de Cr presente. (Escriba dos ecuaciones químicas). ***c***) Cuando una disolución de NaOH se adiciona a una disolución de $Zn(NO_3)_2$, se forma un precipitado. La adición de una disolución de NaOH en exceso provoca la disolución del precipitado. (Escriba dos ecuaciones químicas). ***d***) Una disolución rosa de $Co(NO_3)_2$ se torna azul intenso con la adición de ácido clorhídrico concentrado.

23.76 Algunos complejos metálicos tienen un número de coordinación igual a 5. Dicho complejo es el $Fe(CO)_5$, el cual adopta una geometría *bipiramidal trigonal* (véase la figura 9.8). ***a***) Escriba el nombre para el $Fe(CO)_5$, con el uso de las reglas de nomenclatura de los compuestos coordinados. ***b***) ¿Cuál es el estado de oxidación del Fe en este compuesto? ***c***) Suponga que uno de los ligandos CO se reemplaza con un ligando CN^- y forma $[Fe(CO)_4(CN)]^-$. ¿Cuántos isómeros geométricos pronosticaría para este complejo?

23.77 ¿Cuál de los siguientes objetos es quiral? ***a***) El zapato izquierdo, ***b***) una rebanada de pan, ***c***) un clavo de madera, ***d***) un modelo molecular de $Zn(en)Cl_2$, ***e***) un típico palo de golf.

23.78 Ambos complejos $[V(H_2O)_6]^{3+}$ y $[VF_6]^{3-}$ son conocidos. ***a***) Dibuje el diagrama de niveles de energía del orbital *d* para los complejos octaédricos de V(III). ***b***) ¿A qué se deben los colores de estos compuestos? ***c***) ¿Cuál de estos dos complejos es de esperar que absorba luz de mayor energía? Explique.

[23.79] Una de las especies más famosas en la química de coordinación es el complejo Creutz-Taube,

$$\left[(NH_3)_5RuN\bigcirc NRu(NH_3)_5 \right]^{5+}$$

Se llama así en honor a los dos científicos que lo descubrieron y que iniciaron el estudio de sus propiedades. El ligando central es la pirazina, un anillo plano de seis miembros con nitrógeno en lados opuestos. ***a***) ¿De qué manera explicaría el hecho de que el complejo, el cual solo tiene ligandos neutros, tiene un número de carga general impar? ***b***) El metal tiene una configuración de espín bajo en ambos casos. Si se supone una coordinación octaédrica, dibuje el diagrama de niveles de energía del orbital *d* para cada metal. ***c***) En muchos experimentos, los dos iones metálicos aparentan estar en estados exactamente equivalentes. ¿Podría pensar en una razón por la que al parecer sucede lo anterior, reconociendo que los electrones se mueven muy rápido en comparación con el núcleo?

23.80 Las disoluciones de $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (ambos octaédricos) y $[CoCl_4]^{2-}$ (tetraédrico) tienen color. Uno es rosa, uno azul y el otro amarillo. De acuerdo con la serie espectroquímica y recordando que el desdoblamiento de energía en complejos tetraédricos es por lo general mucho menor que en los octaédricos, asigne un color a cada complejo.

23.81 La oxihemoglobina con un enlace de O_2 al hierro es un complejo de Fe(II) de espín bajo; la desoxihemoglobina, sin la molécula de O_2, es un complejo de espín alto. ***a***) Si se supone que el ambiente de coordinación con respecto al metal es octaédrico, ¿cuántos electrones no apareados están centrados en el ion metálico en cada caso? ***b***) ¿Cuál ligando está coordinado al hierro en lugar de O_2 en la desoxihemoglobina? ***c***) Explique de manera general por qué las dos formas de la hemoglobina tienen diferentes colores (la hemoglobina es roja, mientras que la desoxihemoglobina tiene un color azulado). ***d***) Una exposición de 15 minutos al aire que contiene 400 ppm de CO origina cerca de 10% de la hemoglobina en la sangre para convertirse en monóxido de carbono complejo, llamado carboxihemoglobina. ¿Qué sugiere esto con respecto a las constantes de equilibrio para el enlace de monóxido de carbono y O_2 a la hemoglobina? ***e***) El CO es un ligando de campo fuerte. ¿Qué color podría esperarse para la carboxihemoglobina?

[23.82] Considere los aniones tetraédricos VO_4^{3-} (ion ortovanadato), (ion cromato) y MnO_4^- (ion permanganato). ***a***) Estos aniones son *isoelectrónicos*. ¿Qué significa este enunciado? ***b***) ¿Podría esperar que estos aniones presenten transiciones *d-d*? Explique. ***c***) Como mencionamos en la sección “Una mirada de cerca” sobre el color de transferencia de carga, el color violeta de MnO_4^- se debe a la transición de *transferencia de carga ligando a metal* (TCLM). ¿Qué significa este término? ***d***) La transición TCLM en el MnO_4^- ocurre a una longitud de onda de 565 nm. El ion CrO_4^{2-} es amarillo. ¿La longitud de onda de la transición TCLM para el cromato es mayor o menor que aquella para MnO_4^-? Explique. ***e***) El ion VO_4^{3-} es incoloro. ¿Se esperaría que la luz absorbida por la TCLM esté en la región UV o en la IR del espectro electromagnético? Explique su razonamiento.

[23.83] Dados los colores observados para VO_4^{3-} (ion ortovanadato), CrO_4^{2-} (ion cromato) y MnO_4^- (ion permanganato) (véase el ejercicio 23.82), ¿qué diría sobre la forma como cambia la separación de energía entre los orbitales ligandos y los orbitales *d* vacíos, como una función del estado de oxidación del metal de transición en el centro del anión tetraédrico?

[23.84] El color rojo del rubí se debe a la presencia de iones Cr(III) en sitios octaédricos de la red compactada del óxido de Al_2O_3. Dibuje el diagrama de desdoblamiento del campo cristalino para el Cr(III) en este ambiente. Suponga que el cristal rubí está sujeto a alta presión. ¿Qué puede predecir para la variación en la longitud de onda de la absorción del rubí como una función de la presión? Explique.

23.85 En 2001, químicos en SUNY-Stony Brook tuvieron éxito al sintetizar el complejo *trans*-$[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-}$, el cual podría ser un modelo de los complejos que tal vez tuvieron una función importante en el origen de la vida. ***a***) Esquematice la estructura del complejo. ***b***) El complejo se aisló como una sal de sodio. Escriba el nombre completo de esta sal. ***c***) ¿Cuál es el estado de oxidación de Fe en este complejo? ¿Cuántos electrones *d* están asociados con Fe en este complejo? ***d***) ¿Esperaría que este complejo sea de espín alto o de espín bajo? Explique.

[23.86] Cuando Alfred Werner estaba desarrollando el campo de la química de coordinación, algunos argumentaban que la actividad óptica que él observó en los complejos quirales que había preparado se debía a la presencia de átomos de carbono en la molécula. Para desmentir este argumento, Werner sintetizó un complejo quiral de cobalto que no tenía átomos de carbono dentro, y fue capaz de resolverlo en sus enantiómeros. Diseñe un complejo de cobalto(III) que sería quiral si pudiera sintetizarse y que no contenga átomos de carbono. (Pudiera no ser posible sintetizar el complejo que diseñe, pero no se preocupe de eso por ahora).

23.87 Hablando en general, para un metal y un ligando dados, la estabilidad de un compuesto de coordinación es mayor para el metal en el estado de oxidación +3 que en el +2 (para metales que formen iones +3 estables en el primer lugar). Proponga una explicación, teniendo en mente la naturaleza ácido-base de Lewis del enlace metal-ligando.

23.88 Existen muchos iones metálicos traza en el flujo sanguíneo como complejos con aminoácidos o péptidos pequeños. El anión del aminoácido glicina (gli),

$$H_2NCH_2C(=O)-O^-$$

puede actuar como un ligando bidentado, coordinándose con el metal a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno. ¿Cuántos isómeros son posibles para ***a***) $[Zn(gli)_2]$(tetraédrico), ***b***) $[Pt(gli)_2]$ (cuadrado plano), ***c***) $[Co(gli)_3]$ (octaédrico)? Esquematice todos los isómeros posibles. Utilice N‿O para representar el ligando.

[23.89] Suponga que un ion de metal de transición estaba en una red en la que se encontraba en contacto con dos aniones cercanos, localizados en lados opuestos del metal. Esquematice el desdoblamiento de los orbitales *d* del metal que resultan de dicho campo cristalino. Suponiendo un campo fuerte, ¿cuántos electrones no apareados esperaría para un ion metálico con seis electrones *d*? (*Sugerencia:* Considere como eje lineal el eje *z*).

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

[23.90] Los elementos metálicos son componentes esenciales de muchas enzimas importantes que funcionan dentro de nuestros cuerpos. La *anhidrasa carbónica*, la cual contiene Zn^{2+} en su sitio activo, es responsable de interconvertir rápido el CO_2 disuelto y el ion bicarbonato, HCO_3^-. El zinc en la anhidrasa carbónica está coordinado tetraédricamente por tres grupos neutros que contienen nitrógeno y una molécula de agua. La molécula de agua coordinada tiene una pK_a de 7.5, que es crucial para la actividad de la enzima. ***a***) Dibuje la geometría del sitio activo para el centro Zn(II) en la anhidrasa carbónica, justamente escribiendo "N" para los tres ligandos neutros de nitrógeno de la proteína. ***b***) Compare la pK_a del sitio activo de la anhidrasa carbónica con la del agua pura. ¿Cuál especie es más ácida? ***c***) Cuando el agua coordinada con el centro Zn(II) en la anhidrasa carbónica es desprotonada, ¿qué ligandos están unidos al centro Zn(II)? Suponga que los tres ligandos de nitrógeno son inalterados. ***d***) La pK_a de $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ es 10. Proponga una explicación para la diferencia entre esta pK_a y la de la anhidrasa carbónica. ***e***) ¿Esperaría que la anhidrasa carbónica tenga un color intenso, al igual que la hemoglobina y que otros iones metálicos que contienen proteínas? Explique.

23.91 Dos compuestos diferentes tienen la formulación $CoBr(SO_4) \cdot 5\,NH_3$. El compuesto A es violeta oscuro y el compuesto B es rojo-violeta. Cuando el compuesto A se trata con AgNO(*ac*), no ocurre reacción alguna, mientras que el compuesto B reacciona con $AgNO_3$(*ac*) para formar un precipitado blanco. Cuando el compuesto A se trata con $BaCl_2$(*ac*), se forma un precipitado blanco, mientras que el compuesto B no reacciona con $BaCl_2$(*ac*). ***a***) ¿Se encuentra el Co en el mismo estado de oxidación en estos complejos? ***b***) Explique la reactividad de los compuestos A y B con $AgNO_3$(*ac*) y $BaCl_2$(*ac*). ***c***) ¿Los compuestos A y B son isómeros uno de otro? Si es así, ¿qué categoría de la figura 23.19 describe mejor la isomería observada para estos complejos? ***d***) ¿Esperaría que los compuestos A y B sean electrolitos fuertes, débiles o no electrolitos?

23.92 Un complejo de manganeso formado a partir de una disolución que contiene bromuro de potasio y ion oxalato se purifica y se analiza. Este contiene 10.0% de Mn, 28.6% de potasio, 8.8% de carbono y 29.2% de bromo en masa. El resto del compuesto es oxígeno. Una disolución acuosa del complejo tiene aproximadamente la misma conductividad eléctrica que una disolución equimolar de $K_4[Fe(CN)_6]$. Escriba la fórmula del compuesto, utilizando corchetes para señalar el manganeso y su esfera de coordinación.

23.93 Los valores de $E°$ para dos complejos de hierro de espín bajo en una disolución ácida son los siguientes:

$$[Fe(o\text{-fen})_3]^{3+}(ac) + e^- \rightleftharpoons [Fe(o\text{-fen})_3]^{2+}(ac) \quad E° = 1.12\ V$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-}(ac) + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}(ac) \quad E° = 0.36\ V$$

a) ¿Es termodinámicamente favorable reducir ambos complejos Fe(III) a sus análogos Fe(II)? Explique. ***b***) ¿Cuál complejo, $[Fe(o\text{-fen})_3]^{3+}$ o $[Fe(CN)_6]^{3-}$, es más difícil de reducir? ***c***) Proponga una explicación para su respuesta al inciso *b*).

23.94 Un complejo de paladio está formado por una disolución que contiene ion bromuro y piridina, C_5H_5N (un buen donador de par de electrones). En un análisis elemental, se encuentra que contiene 37.6% de bromo, 28.3% de carbono, 6.60% de nitrógeno y 2.37% de hidrógeno en masa. El compuesto es ligeramente soluble en diversos disolventes orgánicos; sus disoluciones en agua o en alcohol no conducen la electricidad. Se descubre experimentalmente que tiene un momento dipolar nulo. Escriba la fórmula química, e indique su probable estructura.

23.95 ***a***) En estudios recientes se observó que cuando el complejo $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$ se coloca en agua, la conductividad eléctrica

de una disolución 0.05 *M* cambia de un valor inicial de 191 ohm^{-1} a un valor final de 374 ohm^{-1} en un periodo de una hora o más. Sugiera una explicación para los resultados observados. (Véase el ejercicio 23.67 para consultar datos comparativos). ***b***) Escriba una ecuación química balanceada para describir la reacción. ***c***) Una disolución de 500 mL se prepara disolviendo 3.87 g del complejo. Tan pronto como se forma la disolución, y antes de que ocurra cualquier cambio en la conductividad, se titula una porción de 25.00 mL de la disolución con $AgNO_3$ 0.0100 *M*. ¿Qué volumen de disolución de $AgNO_3$ espera que se necesite para precipitar el $Br^-(ac)$ libre? ***d***) De acuerdo con la respuesta que dio en el inciso *b*), ¿qué volumen de disolución de $AgNO_3$ sería necesario para titular una muestra de 25.00 mL recién preparada de $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$ después de que ocurren todos los cambios de conductividad?

23.96 Se determinó la concentración total de Ca^{2+} y Mg^{2+} en una muestra de agua dura mediante la titulación de una muestra de 0.100 L de agua con una disolución de $EDTA^{4-}$. El $EDTA^{4-}$ forma quelatos con los dos cationes:

$$Mg^{2+} + [EDTA]^{4-} \longrightarrow [Mg(EDTA)]^{2-}$$

$$Ca^{2+} + [EDTA]^{4-} \longrightarrow [Ca(EDTA)]^{2-}$$

Se requiere una disolución de 31.5 mL de $[EDTA]^{4-}$ 0.0104 *M* para alcanzar el punto final de la titulación. Luego se trató una segunda muestra de 0.100 L con el ion sulfato para precipitar Ca^{2+} como sulfato de calcio. Después se tituló el Mg^{2+} con 18.7 mL de $[EDTA]^{4-}$ 0.0104 *M*. Calcule las concentraciones de Mg^{2+} y Ca^{2+} en el agua dura en mg/L.

23.97 El monóxido de carbono es tóxico debido a que se une de manera más fuerte con el hierro en la hemoglobina (Hb) que con el O_2, como se indica en estos cambios aproximados de energía libre estándar en la sangre:

$$Hb + O_2 \longrightarrow HbO_2 \qquad \Delta G° = -70\text{ kJ}$$

$$Hb + CO \longrightarrow HbCO \qquad \Delta G° = -80\text{ kJ}$$

Mediante estos datos, estime la constante de equilibrio a 298 K para el equilibrio

$$HbO_2 + CO \rightleftharpoons HbCO + O_2$$

[23.98] La molécula de *metilamina* (CH_3NH_2) puede actuar como ligando monodentado. Las siguientes son reacciones de equilibrio y los datos termodinámicos a 298 K para las reacciones de metilamina y en con $Cd^{2+}(ac)$:

$$Cd^{2+}(ac) + 4\,CH_3NH_2(ac) \rightleftharpoons [Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}(ac)$$

$$\Delta H° = -57.3\text{ kJ}; \quad \Delta S° = -67.3\text{ J/K}; \quad \Delta G° = -37.2\text{ kJ}$$

$$Cd^{2+}(ac) + 2\,en(ac) \rightleftharpoons [Cd(en)_2]^{2+}(ac)$$

$$\Delta H° = -56.5\text{ kJ}; \quad \Delta S° = +14.1\text{ J/K}; \quad \Delta G° = -60.7\text{ kJ}$$

a) Calcule $\Delta G°$ y la constante de equilibrio *K* para la siguiente reacción de *intercambio de ligandos*:

$$[Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}(ac) + 2\,en(ac) \rightleftharpoons [Cd(en)_2]^{2+}(ac) + 4\,CH_3NH_2(ac)$$

De acuerdo con el valor de *K* en el inciso *a*), ¿qué concluye con respecto a esta reacción? ¿Qué concepto se demuestra? ***b***) Determine las magnitudes de las contribuciones ($\Delta H°$) entálpica y ($-T\Delta S°$) entrópica para $\Delta G°$ en el caso de la reacción de intercambio de ligandos. Explique las magnitudes relativas. ***c***) De acuerdo con la información de este ejercicio y en el recuadro "Una mirada de cerca" en relación con el efecto quelato, prediga el signo de $\Delta H°$ para la siguiente reacción hipotética:

$$[Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}(ac) + 4\,NH_3(ac) \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+}(ac) + 4\,CH_3NH_2(ac)$$

23.99 El valor de Δ para el complejo $[CrF_6]^{3-}$ es 182 kJ/mol. Calcule la longitud de onda esperada de la absorción que corresponde a la promoción del electrón de un conjunto de orbitales *d* de menor energía hacia uno de mayor energía en este complejo. ¿El complejo debería absorber en el intervalo visible?

[23.100] Un electrodo de Cu se sumerge en una disolución de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 1.00 *M* y NH_3 1.00 *M*. Cuando el cátodo es un electrodo de hidrógeno estándar, la fem de la celda es de +0.08 V. ¿Cuál es la constante de formación del $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$?

[23.101] El complejo $[Ru(EDTA)(H_2O)]^-$ experimenta reacciones de sustitución con diversos ligandos, reemplazando la molécula de agua por el ligando. En todos los casos, el rutenio está en el estado de oxidación +3 y los ligandos utilizan un átomo donador de nitrógeno para unirse al metal.

$$[Ru(EDTA)(H_2O)]^- + L \longrightarrow [Ru(EDTA)L]^- + H_2O$$

Las constantes de velocidad para varios ligandos son las siguientes:

Ligando, L	***k*** **($M^{-1}s^{-1}$)**
Piridina	6.3×10^3
SCN^-	2.7×10^2
CH_3CN	3.0×10

a) Un posible mecanismo para esta reacción de sustitución es que la molécula de agua se disocie del Ru(III) en la etapa determinante de velocidad, y entonces el ligando L se ligue al Ru(III) en una segunda etapa rápida. Un segundo mecanismo posible es que L se aproxime al complejo, y comience a formar un nuevo enlace con Ru(III) y desplace la molécula de agua, todo en una sola etapa concertada. ¿Cuál de estos dos mecanismos es más congruente con los datos? Explique. ***b***) ¿Qué sugieren los resultados con respecto a la habilidad donadora relativa de los nitrógenos de los tres ligandos hacia Ru(III)? ***c***) Suponiendo que los complejos son de espín bajo, ¿cuántos electrones no apareados existen en cada uno?

A CONTINUACIÓN...

24.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS
Iniciaremos con un resumen de las estructuras y reactividades de los compuestos orgánicos.

24.2 INTRODUCCIÓN A LOS HIDROCARBUROS
Consideraremos los *hidrocarburos*, compuestos que solo contienen C y H, incluyendo a los hidrocarburos llamados *alcanos*, los cuales solamente tienen enlaces sencillos. También comentaremos los *isómeros*, con idénticas composiciones, pero con distintas estructuras moleculares.

24.3 ALQUENOS, ALQUINOS E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
Exploraremos los hidrocarburos con uno o más enlaces C═C, llamados *alquenos*, y aquellos que tienen uno o más enlaces C≡C, conocidos como *alquinos*. También examinaremos los hidrocarburos *aromáticos*, que tienen al menos un anillo plano con electrones π deslocalizados.

24.4 GRUPOS FUNCIONALES ORGÁNICOS
Reconoceremos que un principio de organización central de la química orgánica es el *grupo funcional*, un grupo de átomos en el cual ocurren la mayoría de las reacciones químicas del compuesto.

24.5 QUIRALIDAD EN LA QUÍMICA ORGÁNICA
Aprendemos que los compuestos con imágenes especulares que no se superponen son *quirales*, y que la quiralidad desempeña funciones muy importantes en la química orgánica y biológica.



PARA COMUNICARSE CON OTROS miembros de sus especies, los insectos liberan en su entorno unas sustancias químicas llamadas feromonas.

24.6 INTRODUCCIÓN A LA BIOQUÍMICA
Introduciremos la química de los organismos vivos, conocida como *bioquímica, química biológica* o *biología química*. Algunos tipos importantes de compuestos que están presentes en los sistemas vivos son las *proteínas*, los *carbohidratos*, los *lípidos* y los *ácidos nucleicos*.

24.7 PROTEÍNAS
Aprenderemos que las proteínas son polímeros de *aminoácidos* unidos mediante enlaces *amida* (también conocidos como enlaces *peptídicos*). Las proteínas se utilizan en el soporte estructural, en el transporte molecular y en las enzimas.

24.8 CARBOHIDRATOS
Observaremos que los carbohidratos son azúcares y polímeros de azúcares que los organismos utilizan principalmente como combustible (glucosa) y que sirven a las plantas como soporte estructural (celulosa).

24.9 LÍPIDOS
Reconoceremos que los lípidos son una amplia clase de moléculas que los organismos utilizan, sobre todo, para almacenar energía.

24.10 ÁCIDOS NUCLEICOS
Aprenderemos que los ácidos nucleicos son polímeros de *nucleótidos* que contienen la información genética de un organismo. El *ácido desoxirribonucleico* (ADN) y el *ácido ribonucleico* (ARN) son polímeros compuestos por nucleótidos.

LA QUÍMICA DE LA VIDA: QUÍMICA ORGÁNICA Y BIOLÓGICA

LOS INSECTOS SE COMUNICAN LIBERANDO sustancias llamadas feromonas, que detectan con sus antenas. Existen feromonas de tipo sexual, de alarma, de defensa y de rastreo. Por ejemplo, el acetato de isoamilo [3-metilbutil acetato, $(CH_3)_2CHCH_2COOCH_3$] es una feromona de alarma para las abejas, que atrae a otras abejas y las incita a picar. Los mamíferos, incluyendo a los seres humanos, también responden a las feromonas; sin embargo, aún no hay conclusiones contundentes acerca de la identidad y la función de estas. Si usted teclea la palabra "feromona" en Google, aparecerán cientos de sitios que intentarán venderle feromonas, afirmando hacerlo irresistible al sexo opuesto.

Aunque los sistemas biológicos son extremadamente complejos, están formados por moléculas de tamaño muy moderado, como, por ejemplo, la feromona acetato de isoamilo recién descrita. Así, para entender la biología, es necesario comprender el comportamiento químico de las moléculas. Este capítulo trata sobre las moléculas compuestas, principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, que son la base tanto de la química orgánica como de la biológica.

Se conocen más de 16 millones de compuestos que contienen carbono. Los químicos sintetizan cada año miles de nuevos compuestos, de los cuales 90% contiene carbono. El estudio de los compuestos cuyas moléculas contienen carbono constituye una rama de la química conocida como **química orgánica**. Este término surgió por la creencia que se tenía en el siglo XVIII de que solo los sistemas vivos podían formar compuestos orgánicos. El químico alemán Friedrich Wöhler desmintió esta idea en 1828, cuando sintetizó urea (H_2NCONH_2), una sustancia orgánica que se encuentra en la orina de los mamíferos, al calentar cianato de amonio (NH_4OCN), una sustancia inorgánica ("no viva").

Al estudio de la química de las especies vivas se le conoce como *química biológica*, *biología química* o **bioquímica**. En este capítulo se presentan algunos aspectos elementales de la química orgánica y de la bioquímica.

24.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

¿Qué tiene de especial el carbono para dar origen a una enorme variedad de compuestos y desempeñar funciones cruciales en la biología y en la sociedad? Consideraremos algunas características generales de las moléculas orgánicas y, al hacerlo, repasaremos principios aprendidos en capítulos anteriores.

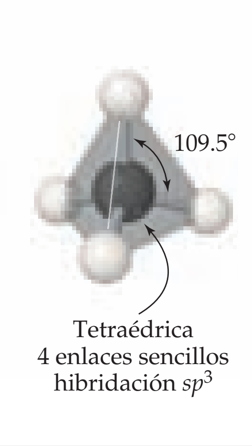
Estructuras de las moléculas orgánicas

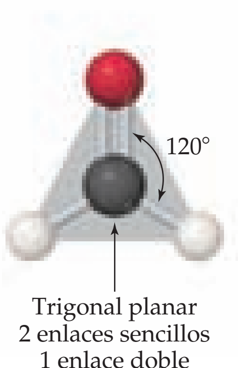
Debido a que el carbono tiene cuatro electrones de valencia ([He]$2s^2 2p^2$), forma cuatro enlaces en casi todos sus compuestos. Cuando los cuatro enlaces son sencillos, los pares de electrones se distribuyen en un arreglo tetraédrico. (Sección 9.2) En el modelo de hibridación, los orbitales 2*s* y 2*p* del carbono forman una hibridación sp^3. (Sección 9.5) Cuando hay un enlace doble, el arreglo es trigonal plano (hibridación sp^2). Con un enlace triple, el arreglo es lineal (hibridación *sp*). La ▼ **FIGURA 24.1** muestra algunos ejemplos.

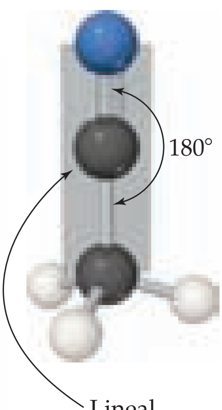
Los enlaces C—H se presentan en casi todas las moléculas orgánicas. Debido a que la capa de valencia del H puede contener solo dos electrones, el hidrógeno solamente forma un enlace covalente. Como resultado, los átomos de hidrógeno siempre se localizan en la *super-*

IMAGINE

¿Cuál es la geometría alrededor del átomo inferior de carbono en el acetonitrilo?







► **FIGURA 24.1 Geometrías del carbono.** Las tres geometrías comunes alrededor del carbono son la tetraédrica, como en el metano (CH_4); la trigonal plana, como en el formaldehído (CH_2O); y la lineal, como en el acetonitrilo (CH_3CN). Observe que en todos los casos cada átomo de carbono forma cuatro enlaces.

ficie de las moléculas orgánicas, mientras que los enlaces C—C forman la *columna*, o el *esqueleto*, de la molécula, como en el caso del propano:

```
    H   H   H
    |   |   |
H — C — C — C — H
    |   |   |
    H   H   H
```

Estabilidades de las sustancias orgánicas

El carbono forma enlaces fuertes con una variedad de elementos, en especial con H, O, N y los halógenos. (Sección 8.8) El carbono también tiene una capacidad excepcional para enlazarse con él mismo y formar una variedad de moléculas con cadenas o anillos de átomos de carbono. La mayoría de las reacciones con energía de activación baja o moderada (sección 14.5) comienzan cuando una región de alta densidad electrónica en una molécula encuentra una región de baja densidad electrónica en otra molécula. Las regiones de alta densidad electrónica pueden deberse a la presencia de un enlace múltiple o al átomo más electronegativo de un enlace polar. Debido a su intensidad y a la falta de polaridad, los enlaces sencillos C—C y los enlaces C—H son muy poco reactivos. Para comprender mejor las implicaciones de estos hechos, considere al etanol:

```
    H   H
    |   |
H — C — C — O — H
    |   |
    H   H
```

Las diferencias en los valores de electronegatividad entre el C (2.5) y el O (3.5), y entre el O y el H (2.1) indican que los enlaces C—O y O—H son muy polares. Así, muchas reacciones del etanol implican a estos enlaces, mientras que la porción con C y H de la molécula permanece intacta. Un grupo de átomos, como los del grupo C—O—H, el cual determina cómo reacciona una molécula orgánica (en otras palabras, cómo *funciona*), se conoce como **grupo funcional**, que es el centro de reactividad en una molécula orgánica.



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de estos tipos de enlace es más probable que sea el centro de una reacción química: C═N, C—C o C—H?

Solubilidad y propiedades ácido-base de sustancias orgánicas

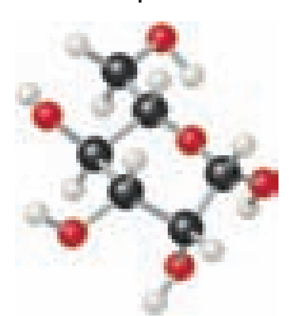
En la mayoría de las sustancias orgánicas, los enlaces que más predominan son los carbono-carbono y carbono-hidrógeno, los cuales tienen baja polaridad. Por esta razón, la polaridad general de las moléculas orgánicas con frecuencia es baja, lo que usualmente las hace solubles en disolventes no polares y no muy solubles en agua. (Sección 13.3) Las moléculas orgánicas que son solubles en disolventes polares son aquellas que tienen grupos polares en su superficie, como la glucosa y el ácido ascórbico (► **FIGURA 24.2**). Las moléculas orgánicas que tienen una parte larga no polar ligada a una parte iónica polar, como el ion estearato que se muestra en la figura 24.2, funcionan como *surfactantes* y se utilizan en jabones y detergentes. (Sección 13.6) La parte no polar de la molécula se extiende en un medio no polar como la grasa o el aceite, mientras que la parte polar lo hace en un medio polar como el agua.

Muchas sustancias orgánicas contienen grupos ácidos o básicos. Las sustancias orgánicas ácidas más importantes son los ácidos carboxílicos, los cuales tienen el grupo funcional —COOH. (Secciones 4.3 y 16.10) Las sustancias orgánicas básicas más importantes son las aminas, las cuales contienen grupos —NH_2, —NHR o —NR_2, donde R es un grupo orgánico formado por átomos de carbono e hidrógeno. (Sección 16.7)

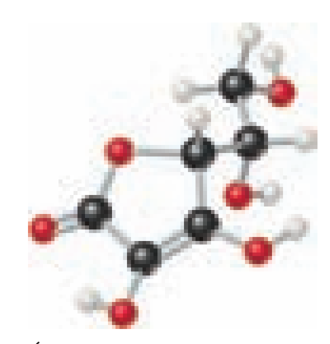
Conforme lea este capítulo, encontrará muchos conceptos ( ) relacionados con la información de capítulos anteriores. *Le recomendamos que consulte de nuevo la información a la que se hace referencia*. Hacerlo le ayudará, sin duda, a mejorar su comprensión y apreciación sobre la química orgánica y la bioquímica.

IMAGINE

¿Cómo el reemplazo de los grupos OH del ácido ascórbico con grupos CH_3 afecta la solubilidad de la sustancia en *a*) disolventes polares y *b*) disolventes no polares?



Glucosa ($C_6H_{12}O_6$)



Ácido ascórbico ($HC_6H_7O_6$)



Ion estearato ($C_{17}H_{35}COO^-$)

▲ **FIGURA 24.2 Moléculas orgánicas solubles en disolventes polares.**

24.2 INTRODUCCIÓN A LOS HIDROCARBUROS

Debido a que los compuestos del carbono son muy numerosos, es conveniente organizarlos en familias que presenten similitudes estructurales. El tipo más sencillo de compuestos orgánicos es el de los *hidrocarburos*, formados solo de carbono e hidrógeno. La característica estructural fundamental de los hidrocarburos (y de casi todas las demás sustancias orgánicas) es la presencia de enlaces estables carbono-carbono. El carbono es el único elemento capaz de formar cadenas de átomos estables y extendidas, unidas por medio de enlaces sencillos, dobles o triples.

Los hidrocarburos se dividen en cuatro clases, de acuerdo con los tipos de enlaces carbono-carbono en sus moléculas. La ▼ **TABLA 24.1** muestra un ejemplo de cada tipo.

Los **alcanos** solo contienen enlaces sencillos. Los **alquenos**, también conocidos como *olefinas*, contienen al menos un enlace doble C═C, y los **alquinos** contienen al menos un enlace triple C≡C. En los **hidrocarburos aromáticos** los átomos de carbono están conectados en una estructura anular plana, unidos por enlaces σ y π deslocalizados entre los átomos de carbono. El benceno (C_6H_6) es el ejemplo más conocido de un hidrocarburo aromático.

Cada tipo de hidrocarburo exhibe diferente comportamiento químico, como se verá dentro de poco. Sin embargo, las propiedades físicas de los cuatro tipos son similares en muchos aspectos. Las moléculas de hidrocarburos son relativamente no polares y, por lo tanto, son prácticamente insolubles en agua, pero se disuelven con facilidad en disolventes no polares. Sus puntos de fusión y de ebullición están determinados por las fuerzas de dispersión. (Sección 11.2) Como resultado, los hidrocarburos de muy baja masa molecular, como el C_2H_6 (pe = −89 °C), son gases a temperatura ambiente; los de masa molecular moderada, como el C_6H_{14} (pe = 69 °C), son líquidos, y los de elevada masa molecular, como el $C_{22}H_{46}$ (pf = 44 °C), son sólidos.

La ▶ **TABLA 24.2** menciona los diez alcanos más sencillos. Muchas de estas sustancias nos resultan conocidas porque son de gran uso. El metano es el componente principal del gas natural y se emplea para la calefacción, en estufas de gas y calentadores de agua. El propano es el componente principal del gas embotellado utilizado para la calefacción y para cocinar en lugares donde no hay gas natural. El butano se emplea en encendedores desechables y en las latas de combustible para estufas y linternas para acampar. Los alcanos con 5 a 12 átomos de carbono por molécula se usan para elaborar gasolina. En la tabla 24.2 se observa que cada compuesto sucesivo tiene una unidad CH_2 adicional.

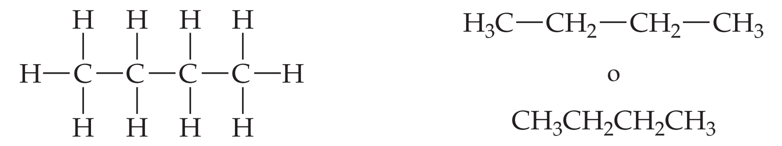
TABLA 24.1 • Los cuatro tipos de hidrocarburos

Tipo	Ejemplo			
Alcano	Etano	CH_3CH_3		109.5°; 1.54 Å
Alqueno	Etileno	$CH_2{=}CH_2$		1.34 Å; 122°
Alquino	Acetileno	$CH{\equiv}CH$		1.21 Å; 180°
Aromático	Benceno	C_6H_6		120°; 1.39 Å

TABLA 24.2 • Primeros diez miembros de la serie de alcanos de cadena lineal

Fórmula molecular	Fórmula estructural condensada	Nombre	Punto de ebullición (°C)
CH_4	CH_4	Metano	−161
C_2H_6	CH_3CH_3	Etano	−89
C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	Propano	−44
C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Butano	−0.5
C_5H_{12}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	Pentano	36
C_6H_{14}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Hexano	68
C_7H_{16}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Heptano	98
C_8H_{18}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Octano	125
C_9H_{20}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Nonano	151
$C_{10}H_{22}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Decano	174

Las fórmulas de los alcanos que se listan en la tabla 24.2 están escritas en una notación llamada *fórmulas estructurales condensadas*. Esta notación muestra la forma en que los átomos se enlazan entre sí, pero no requiere dibujar todos los enlaces. Por ejemplo, la fórmula estructural y las fórmulas estructurales condensadas para el butano (C_4H_{10}) son





PIÉNSELO UN POCO

¿Cuántos enlaces C—H y C—C se forman en el átomo de carbono de en medio del propano?

Estructura de los alcanos

De acuerdo con el modelo RPECV, la geometría molecular alrededor de cada átomo de carbono en un alcano es tetraédrica. (Sección 9.2) El enlace se puede describir incluyendo orbitales sp^3 hibridados en el carbono, como se ilustra en la ▶ **FIGURA 24.3** para el metano. (Sección 9.5)

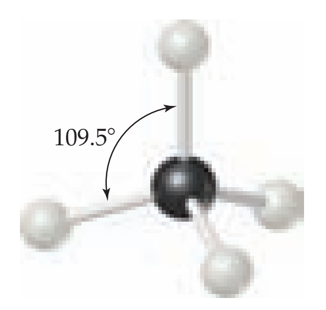
La rotación en torno a un enlace sencillo carbono-carbono es relativamente fácil y tiene lugar con gran rapidez a temperatura ambiente. Para visualizar dicha rotación, imagine que se toma cualquier grupo metilo de la molécula de propano de la ▶ **FIGURA 24.4** y que se hace girar con respecto al resto de la molécula. Como un movimiento de este tipo ocurre muy rápido en los alcanos, una molécula de cadena larga de un alcano experimenta constantemente movimientos que ocasionan que cambie su forma, algo similar a cuando se agita un trozo de cadena.

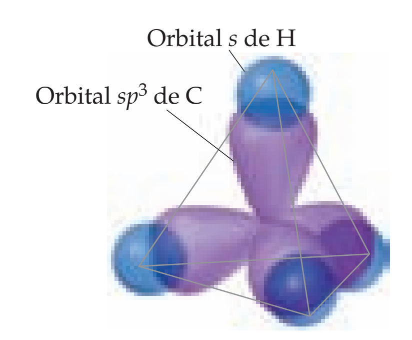
Isómeros estructurales

Los alcanos en la tabla 24.2 se conocen como *hidrocarburos de cadena lineal* porque todos los átomos de carbono están unidos en una cadena continua. Los alcanos que consisten en cuatro o más átomos de carbono también pueden formar *cadenas ramificadas* y, cuando lo hacen, se llaman *hidrocarburos de cadena ramificada*. (Es frecuente que a las ramas en las moléculas orgánicas se les llame *cadenas laterales*). Por ejemplo, la ▶ **TABLA 24.3** muestra todos los alcanos de cadena lineal y de cadena ramificada que tienen cuatro o cinco átomos de carbono.

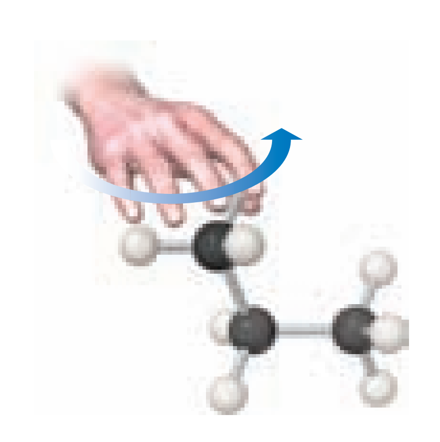
Los compuestos con la misma fórmula molecular, pero con diferentes arreglos de enlaces (y, por lo tanto, diferentes estructuras) se conocen como **isómeros estructurales**. Así, el C_4H_{10} tiene dos isómeros estructurales y el C_5H_{12} tiene tres. Los isómeros estructurales de un alcano dado difieren ligeramente uno de otro en sus propiedades físicas, como lo indican los puntos de ebullición y de fusión en la tabla 24.3.

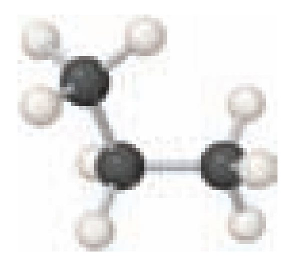
El número de isómeros estructurales posibles aumenta rápido con el número de átomos de carbono en el alcano. Por ejemplo, hay 18 isómeros con la fórmula molecular C_8H_{18}, y 75 con la fórmula molecular $C_{10}H_{22}$.





▲ **FIGURA 24.3 Enlaces alrededor del carbono en el metano.** Esta geometría molecular tetraédrica se encuentra alrededor de todos los carbonos en los alcanos.





▲ **FIGURA 24.4 La rotación en torno a un enlace C—C ocurre fácil y rápidamente en todos los alcanos.**

TABLA 24.3 • Isómeros de C_4H_{10} y C_5H_{12}

Nombre sistemático (Nombre común)	Fórmula estructural	Fórmula estructural condensada	Modelo de llenado de espacio	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Butano (*n*-butano)	H H H H H–C–C–C–C–H H H H H	$CH_3CH_2CH_2CH_3$		−138 °C	−0.5 °C
2-metilpropano (isobutano)	H H H H–C–C–C–H H | H H–C–H H	$CH_3—CH—CH_3$ | CH_3		−159 °C	−12 °C
Pentano (*n*-pentano)	H H H H H H–C–C–C–C–C–H H H H H H	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$		−130 °C	+36 °C
2-metilbutano (isopentano)	H H–C–H H | H H H–C–C–C–C–H H H H H	CH_3 | $CH_3—CH—CH_2—CH_3$		−160 °C	+28 °C
2,2-dimetilpropano (neopentano)	H H–C–H H | H H–C——C——C–H H | H H–C–H H	CH_3 | $CH_3—C—CH_3$ | CH_3		−16 °C	+9 °C

PIÉNSELO UN POCO

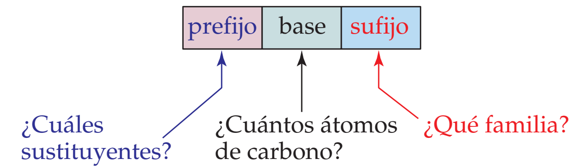
¿Qué evidencia podría citar para apoyar el hecho de que, no obstante que los isómeros tienen la misma fórmula molecular, son, en efecto, diferentes compuestos?

Nomenclatura de los alcanos

En la primera columna de la tabla 24.3, los nombres entre paréntesis se llaman *nombres comunes*. El nombre común del isómero sin ramificaciones inicia con la letra *n* (indicando la estructura "normal"). Cuando un grupo CH_3 se ramifica y sale de la cadena principal, el nombre común del isómero inicia con *iso*-, y cuando dos grupos CH_3 se ramifican, el nombre común inicia con *neo*-. Sin embargo, conforme crece el número de isómeros, se vuelve imposible encontrar un prefijo adecuado para denotar cada isómero mediante un nombre común. La necesidad de un medio sistemático para dar nombre a los compuestos orgánicos fue reconocida en 1892, cuando una organización llamada Unión Internacional de Química se reunió en Ginebra para formular reglas para nombrar a las sustancias orgánicas. Desde entonces, la tarea de actualizar las reglas para designar a los compuestos corresponde a la Unión

Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC). Los químicos de todo el mundo, sin importar su nacionalidad, se apegan a un sistema común para denominar a los compuestos.

Los nombres de la IUPAC para los isómeros del butano y el pentano son los primeros que se dan en la tabla 24.3. Estos nombres sistemáticos, así como los de otros compuestos orgánicos, tienen tres partes:



Las siguientes etapas resumen los procedimientos empleados para nombrar a los alcanos, los cuales terminan con el sufijo *-ano*. Se utiliza un método similar para escribir los nombres de otros compuestos orgánicos.

1. **Encuentre la cadena continua más larga de átomos de carbono y utilice el nombre de esta cadena (de acuerdo con la tabla 24.2) como el nombre base del compuesto.** Sea cuidadoso en esta etapa porque la cadena más larga tal vez no esté escrita en una línea recta, como en la siguiente estructura:

   CH_3—$\overset{2}{C}H\overset{1}{C}H_3$
   $\quad\;$|
   $\underset{3}{C}H_2$—$\underset{4}{C}H_2$—$\underset{5}{C}H_2$—$\underset{6}{C}H_3$

   2-metil*hexano*

   Como la cadena más larga continua contiene seis átomos de C, este isómero se nombra como un hexano sustituido. A los grupos unidos a la cadena principal se les conoce como *sustituyentes* porque sustituyen un átomo de H en la cadena principal. En esta molécula el grupo CH_3 que no está encerrado por el contorno azul es el único sustituyente en la molécula.

2. **Numere los átomos de carbono de la cadena más larga, iniciando con el extremo de la cadena más cercana a un sustituyente.** En nuestro ejemplo se numeran los átomos de C a partir del extremo superior derecho porque eso coloca al sustituyente CH_3 sobre el C2 de la cadena. (Si se numeraran a partir del extremo inferior derecho, el CH_3 estaría sobre el C5). La cadena se numera a partir del extremo que asigna el número más bajo a la posición del sustituyente.

3. **Nombre cada sustituyente.** Un sustituyente formado al eliminar un átomo de H de un alcano se conoce como **grupo alquilo**. Los grupos alquilo se nombran reemplazando la terminación *-ano* del nombre del alcano por *-ilo*. Por ejemplo, el grupo metilo (CH_3) se deriva del metano (CH_4), y el grupo etilo (C_2H_5) se deriva del etano (C_2H_6). La ▶ **TABLA 24.4** indica seis grupos alquilo comunes.

4. **Inicie el nombre con el número o los números del carbono o carbonos a los cuales está ligado cada sustituyente.** Para nuestro compuesto, el nombre 2-metilhexano indica la presencia de un grupo metilo en C2 de una cadena de hexano (seis carbonos).

5. **Cuando haya dos o más sustituyentes, menciónelos en orden alfabético.** La presencia de dos o más sustituyentes del mismo tipo se indica por medio de los prefijos: *di-* (dos), *tri-* (tres), *tetra-* (cuatro), *penta-* (cinco), y así sucesivamente. Los prefijos se ignoran al determinar el orden alfabético de los sustituyentes:

   $\qquad\qquad\quad\;\overset{7}{C}H_3$
   $\qquad\qquad\qquad$|
   CH_3—$\overset{5}{C}H$—$\overset{6}{C}H_2$
   $\qquad\;$|
   $\qquad\overset{4}{C}H$—$\overset{3}{C}H$—CH_2CH_3
   $\qquad\;$|$\qquad\;$|
   $\quad\;CH_3\;\;\overset{2}{C}H$—$CH_3$
   $\qquad\qquad\quad$|
   $\qquad\qquad\;\overset{1}{C}H_3$

   3-etil-2,4,5-trimetilheptano

TABLA 24.4 • Fórmulas estructurales condensadas y nombres comunes de varios grupos alquilo

Grupo	Nombre
CH_3—	Metilo
CH_3CH_2—	Etilo
$CH_3CH_2CH_2$—	Propilo
$CH_3CH_2CH_2CH_2$—	Butilo
CH_3 | HC— | CH_3	Isopropilo
CH_3 | CH_3—C— | CH_3	*ter*-butilo

EJERCICIO RESUELTO 24.1 Nomenclatura de alcanos

Dé el nombre sistemático del siguiente alcano:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3 & - & CH_2 & - & CH & - & CH_3 \\ & & & & | & & \\ & & CH_3 & - & CH & - & CH_2 \\ & & & & & & | \\ & & & & CH_3 & - & CH_2 \end{array}$$

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene la fórmula estructural condensada de un alcano y se pide dar su nombre.

Estrategia Como el hidrocarburo es un alcano, su nombre termina con *-ano*. El nombre del hidrocarburo precursor se basa en la cadena continua más larga de átomos de carbono. Las ramificaciones son grupos alquilo, los cuales se nombran según el número de átomos de C en la ramificación y se ubican contando los átomos de C a través de la cadena continua más larga.

Solución La cadena continua más larga de átomos de C se extiende del grupo CH_3 superior izquierdo al grupo CH_3 inferior izquierdo y tiene siete átomos de C de longitud:

$$\begin{array}{ccccccc} {}^{1}CH_3 & - & {}^{2}CH_2 & - & {}^{3}CH & - & CH_3 \\ & & & & | & & \\ & & CH_3 & - & {}^{4}CH & - & {}^{5}CH_2 \\ & & & & & & | \\ & & & & {}^{7}CH_3 & - & {}^{6}CH_2 \end{array}$$

Así, el compuesto precursor es el heptano. Hay dos grupos metilo que se ramifican de la cadena principal. Entonces, este compuesto es un dimetilheptano. Para especificar la ubicación de los dos grupos metilo, se deben numerar los átomos de carbono desde el extremo que da el menor número posible de carbonos con cadenas laterales. Esto significa que se debería iniciar la numeración a partir del carbono superior izquierdo. Hay un grupo metilo en C3 y otro en C4. Por lo tanto, el compuesto es 3,4-dimetilheptano.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Dé el nombre del siguiente alcano:

$$\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & - & CH & - & CH_3 \\ & & & & | & & \\ CH_3 & - & CH & - & CH_2 & & \\ & & | & & & & \\ & & CH_3 & & & & \end{array}$$

Respuesta: 2,4-dimetilpentano

EJERCICIO RESUELTO 24.2 Escritura de fórmulas estructurales condensadas

Escriba la fórmula estructural condensada del 3-etil-2-metilpentano.

SOLUCIÓN

Análisis Se cuenta con el nombre sistemático de un hidrocarburo y se pide escribir su fórmula estructural condensada.

Estrategia Como el nombre del compuesto termina en *-ano*, el compuesto es un alcano, lo que significa que todos los enlaces carbono-carbono son sencillos. El hidrocarburo precursor es pentano, lo que indica cinco átomos de C (tabla 24.2). Existen dos grupos alquilo especificados, un grupo etilo (dos átomos de carbono, C_2H_5) y un grupo metilo (un átomo de carbono, CH_3). Contando de izquierda a derecha a lo largo de la cadena de cinco carbonos, el nombre indica que el grupo etilo está unido a C3 y el grupo metilo está ligado a C2.

Solución Se escribe una cadena de cinco átomos de C unidos por enlaces sencillos. Estos representan el esqueleto de la cadena pentano precursora:

$$C-C-C-C-C$$

Después, se coloca un grupo metilo en el segundo C y un grupo etilo en el tercer C de la cadena. Luego se adicionan hidrógenos a todos los demás átomos de C para formar cuatro enlaces con cada carbono:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & CH_3 & & & & & & \\ & & | & & & & & & \\ CH_3 & - & CH & - & CH & - & CH_2 & - & CH_3 \\ & & & & | & & & & \\ & & & & CH_2CH_3 & & & & \end{array}$$

La fórmula se escribe más concisamente como:

$$CH_3CH(CH_3)CH(C_2H_5)CH_2CH_3$$

donde los grupos alquilo ramificados se indican entre paréntesis.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula estructural condensada del 2,3-dimetilhexano.

Respuesta: $CH_3CH(CH_3)-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ o $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$

Cicloalcanos

Los alcanos que forman anillos, o ciclos, se conocen como **cicloalcanos**. Como se muestra en la ▼ **FIGURA 24.5**, las estructuras de los cicloalcanos algunas veces se dibujan como *estructuras de línea*, que son polígonos en los cuales cada vértice representa un grupo CH_2. Este método de representación es similar al utilizado para los anillos de benceno. (Sección 8.6) (Recuerde que cuando se explicó el benceno, se mencionó que en las estructuras aromáticas cada vértice representa un grupo CH, y no un grupo CH_2).

Los anillos de carbono que contienen menos de cinco átomos de carbono experimentan tensión porque los ángulos de enlace C—C—C deben ser menores que el ángulo tetraédrico de 109.5°. La magnitud de la tensión aumenta conforme los anillos se hacen más pequeños. En el ciclopropano, el cual tiene la forma de un triángulo equilátero, el ángulo es de solo 60°; por lo tanto, esta molécula es mucho más reactiva que el propano, su análogo de cadena lineal.

Reacciones de los alcanos

Debido a que solo contienen enlaces C—C y C—H, la mayoría de los alcanos son relativamente poco reactivos. Por ejemplo, a temperatura ambiente no reaccionan con ácidos, bases o agentes oxidantes fuertes. Su baja reactividad química, como se observó en la sección 24.1, se debe sobre todo a la fuerza y a la falta de polaridad de los enlaces C—C y C—H.

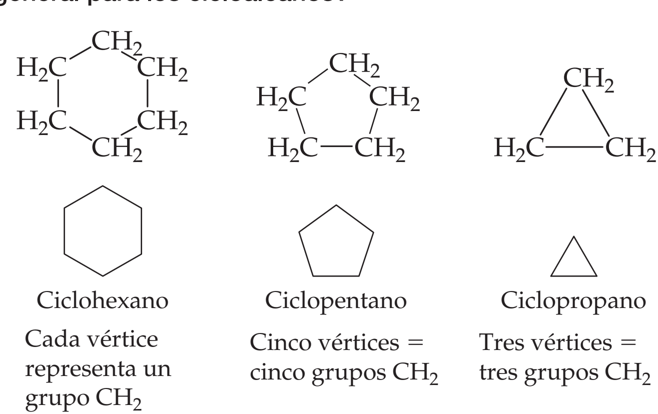
Sin embargo, los alcanos no son completamente inertes. Una de sus reacciones más importantes comercialmente es la de *combustión* en aire, la cual es la base de su uso como combustibles. (Sección 3.2) Por ejemplo, la combustión completa del etano procede como sigue:

$$2\,C_2H_6(g) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2855\text{ kJ}$$



IMAGINE

La fórmula general para los alcanos de cadena lineal es C_nH_{2n+2}. ¿Cuál es la fórmula general para los cicloalcanos?



▲ **FIGURA 24.5 Fórmulas estructurales condensadas y estructuras lineales de tres cicloalcanos.**

LA QUÍMICA EN ACCIÓN

Gasolina

El petróleo, o petróleo crudo, es una mezcla de hidrocarburos con cantidades menores de otros compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, oxígeno o azufre. La enorme demanda de petróleo para satisfacer las necesidades energéticas mundiales ha dado lugar a la explotación de pozos petroleros en lugares tan inhóspitos como el Mar del Norte o el norte de Alaska.

Por lo regular, la primera etapa de la *refinación*, o procesamiento, del petróleo consiste en separarlo en fracciones de acuerdo con su punto de ebullición (▼ TABLA 24.5). Debido a que la gasolina es la más importante de estas fracciones desde el punto de vista comercial, se emplean varios procesos para incrementar al máximo su rendimiento.

La *gasolina* es una mezcla de alcanos volátiles e hidrocarburos aromáticos. En un motor de vehículo, un pistón comprime una mezcla de aire y vapor de gasolina, y luego esta se enciende gracias a una bujía. La combustión de la gasolina debería crear una expansión de gas fuerte y uniforme, forzando al pistón hacia fuera y dando la fuerza necesaria al eje motor del vehículo. Si el gas se quema demasiado rápido, el pistón recibe un solo impacto violento, en lugar de un impulso fuerte y uniforme. El resultado es un sonido de "detonación" o "cascabeleo" y una reducción en la eficiencia con la que la energía producida por la combustión se convierte en trabajo.

El *octanaje* o *índice de octano* de una gasolina es una medida de su resistencia a la detonación. Las gasolinas con un octanaje elevado arden de una forma más uniforme y, por lo tanto, son combustibles más eficientes (► FIGURA 24.6). Los alcanos ramificados y los hidrocarburos aromáticos tienen mayor octanaje que los alcanos de cadena lineal. El octanaje de una gasolina se obtiene comparando sus características de detonación con las del isooctano (2,2,4-trimetilpentano) y las del heptano. Al isooctano se le asigna un octanaje de 100, mientras que al heptano se le asigna uno de 0. A la gasolina con las mismas características de detonación que una mezcla de 91% de isooctano y 9% de heptano se le califica como de 91 octanos.



▲ **FIGURA 24.6 Octanaje.** El octanaje de la gasolina mide su resistencia a la detonación cuando hace combustión en un motor. El octanaje de la gasolina es de 89, como muestra la carátula de la bomba.

TABLA 24.5 • Fracciones de hidrocarburos del petróleo

Fracción	Intervalo de tamaño de las moléculas	Intervalo de puntos de ebullición (°C)	Usos
Gas	C_1 a C_5	−160 a 30	Combustible gaseoso, producción de H_2
Gasolina de destilación directa	C_5 a C_{12}	30 a 200	Combustible para motores
Queroseno, combustóleo	C_{12} a C_{18}	180 a 400	Combustible diesel, combustible para hornos, craqueo
Lubricantes	C_{16} y más	350 y más	Lubricantes
Parafinas	C_{20} y más	Sólidos de bajo punto de fusión	Velas, cerillos
Asfalto	C_{36} y más	Residuos pegajosos	Superficie de caminos

La gasolina que se obtiene de la destilación fraccionada del petróleo (llamada gasolina de *destilación directa*) contiene principalmente hidrocarburos de cadena lineal y tiene un octanaje de alrededor de 50. Para incrementar su octanaje, se somete a un proceso llamado *reformación*, el cual convierte a los alcanos de cadena lineal en cadenas ramificadas.

El *craqueo* se utiliza para producir hidrocarburos aromáticos y para convertir algunas de las fracciones menos volátiles de petróleo en compuestos adecuados para su empleo como combustibles de automóviles. Durante el craqueo, los hidrocarburos se mezclan con un catalizador y se calientan de 400 a 500 °C. Los catalizadores utilizados son minerales de arcilla o mezclas sintéticas de Al_2O_3–SiO_2. Además de formar moléculas más idóneas para la gasolina, el craqueo da como resultado la formación de hidrocarburos de menor masa molecular, como el etileno y el propeno. Estas sustancias se emplean en diversas reacciones para formar plásticos y otros productos químicos.

La adición de ciertos compuestos llamados *agentes antidetonantes* o potenciadores del octanaje aumenta el índice de octano de la gasolina. Hasta mediados de la década de 1970, el principal agente antidetonante era el tetraetilplomo, $(C_2H_5)_4Pb$. Sin embargo, ya no se utiliza debido a los riesgos ambientales que genera el plomo y a que envenena los convertidores catalíticos. (Sección 14.7: "La química en acción: Convertidores catalíticos") Los compuestos aromáticos, como el tolueno ($C_6H_5CH_3$), y los hidrocarburos oxigenados, como el etanol (CH_3CH_2OH), se utilizan ahora comúnmente como agentes antidetonantes.

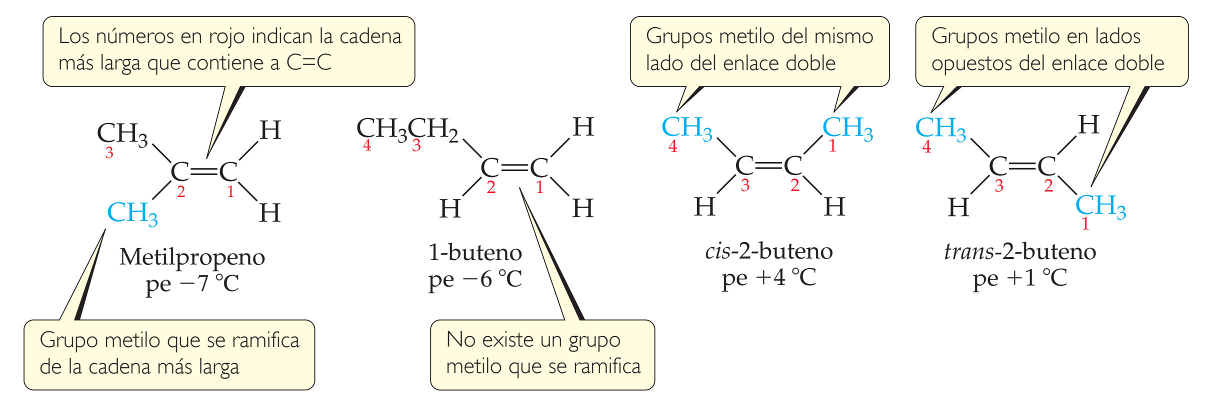
EJERCICIOS RELACIONADOS: 24.19 y 24.20

24.3 ALQUENOS, ALQUINOS E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

Como los alcanos solo tienen enlaces sencillos, contienen el mayor número posible de átomos de hidrógeno por átomo de carbono. Como resultado, se les llama *hidrocarburos saturados*. Los alquenos, alquinos y los hidrocarburos aromáticos contienen múltiples enlaces (doble, triple o enlaces π deslocalizados). Así, estos contienen menos hidrógeno que un alcano con el

IMAGINE

¿Cuántos isómeros existen para el propeno, C_3H_6?



▲ **FIGURA 24.7 El alqueno C_4H_8 tiene cuatro isómeros estructurales.**

mismo número de átomos de carbono. Colectivamente se les conoce como *hidrocarburos insaturados*. En general, las moléculas insaturadas son más reactivas que las saturadas.

Alquenos

Los alquenos son hidrocarburos insaturados que contienen al menos un enlace C═C. El alqueno más sencillo es el $CH_2{=}CH_2$, llamado eteno (IUPAC) o etileno, el cual desempeña importantes funciones como hormona vegetal en la germinación de las semillas y en la maduración de los frutos. El siguiente miembro de la serie es el $CH_3{-}CH{=}CH_2$, llamado propeno o propileno. Los alquenos con cuatro o más átomos de carbono tienen varios isómeros. Por ejemplo, el alqueno C_4H_8 tiene los cuatro isómeros estructurales mostrados en la ▲ **FIGURA 24.7**. Observe tanto sus estructuras como sus nombres.

Los nombres de los alquenos se basan en la cadena de átomos de carbono continua más larga que contiene el enlace doble. El nombre de la cadena se obtiene del nombre del alcano correspondiente, cambiando la terminación de *-ano* a *-eno*. Por ejemplo, el compuesto de la izquierda en la figura 24.7 tiene un enlace doble como parte de la cadena de tres carbonos; así, el alqueno precursor es el propeno.

La ubicación del enlace doble a lo largo de la cadena de un alqueno se indica mediante un prefijo numérico que designa el número del átomo de carbono que es parte del enlace doble y que está más próximo a un extremo de la cadena. La cadena siempre se numera a partir del extremo que lleva más pronto al enlace doble y que, por lo tanto, da el prefijo numérico más pequeño. En el propeno la única ubicación posible del enlace doble es entre el primer carbono y el segundo; por lo tanto, resulta innecesario un prefijo que indique su ubicación. Para el buteno (figura 24.7) hay dos posiciones posibles para el enlace doble, ya sea después del primer carbono (1-buteno) o después del segundo (2-buteno).

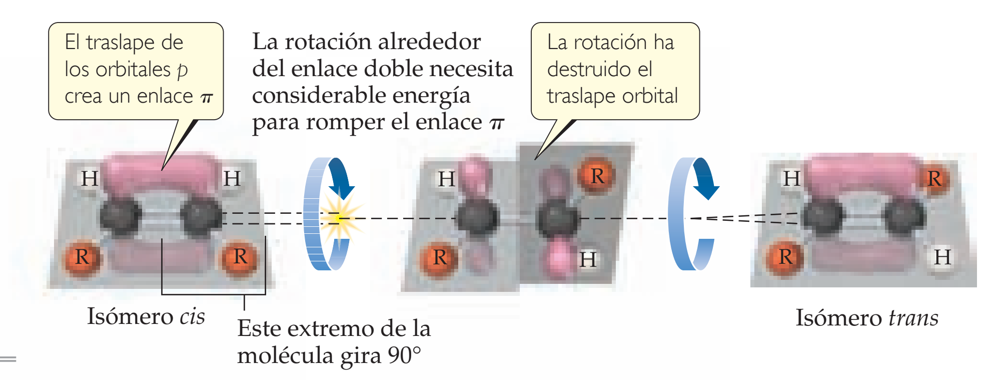


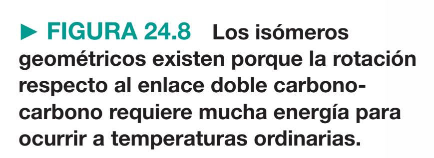
PIÉNSELO UN POCO

¿Cuántas ubicaciones diferentes existen para un enlace doble en una cadena lineal de cinco carbonos?

Si una sustancia contiene dos o más enlaces dobles, cada uno se ubica mediante un prefijo numérico y la terminación del nombre se cambia para identificar el número de enlaces dobles: dieno (dos), trieno (tres), y así sucesivamente. Por ejemplo, el $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ es 1,4-pentadieno.

Los dos isómeros de la derecha de la figura 24.7 difieren en las posiciones relativas de sus grupos metilo. Estos dos compuestos son **isómeros geométricos**, compuestos que tienen la misma fórmula molecular y los mismos grupos unidos entre sí, pero que difieren en el arreglo espacial de estos grupos. (Sección 23.4) En el isómero cis los dos grupos metilo están del mismo lado del enlace doble, mientras que en el isómero trans están en lados opuestos. Los isómeros geométricos poseen propiedades físicas distintas y, con frecuencia, difieren significativamente en su comportamiento químico.




▶ **FIGURA 24.8 Los isómeros geométricos existen porque la rotación respecto al enlace doble carbono-carbono requiere mucha energía para ocurrir a temperaturas ordinarias.**

La isomería geométrica en los alquenos surge porque, a diferencia del enlace C—C, el enlace C═C se resiste a la torsión. De la sección 9.6, recuerde que el enlace doble entre los dos átomos de carbono consiste en un enlace σ y uno π. La ▲ **FIGURA 24.8** muestra un alqueno cis. El eje de enlace carbono-carbono y los enlaces con los átomos de hidrógeno y con los grupos alquilo (designados como R) se encuentran todos en un plano, y los orbitales p que forman el enlace π son perpendiculares a ese plano. Como muestra la figura 24.8, la rotación en torno al enlace doble carbono-carbono requiere que el enlace π se rompa, un proceso que necesita una cantidad considerable de energía (aproximadamente 250 kJ/mol). Como la rotación no sucede con facilidad en torno a un enlace carbono-carbono, los isómeros cis y trans de un alqueno no pueden interconvertirse fácilmente y, por lo tanto, existen como compuestos distintos.

EJERCICIO RESUELTO 24.3 Cómo dibujar isómeros

Dibuje todos los isómeros estructurales y geométricos del penteno, C_5H_{10}, que tengan una cadena de hidrocarburos no ramificada.

SOLUCIÓN

Análisis Se pide dibujar todos los isómeros (tanto el estructural como el geométrico) de un alqueno con una cadena de cinco carbonos.

Estrategia Como el compuesto se llama penteno y no pentadieno o pentatrieno, se sabe que la cadena de cinco carbonos solo contiene un enlace doble carbono-carbono. Así, se inicia colocando el enlace doble en varias posiciones a lo largo de la cadena, recordando que la cadena podría numerarse a partir de cualquier extremo. Después de encontrar las diferentes ubicaciones únicas para el enlace doble, se considera si la molécula puede tener isómeros cis y trans.

Solución Podría existir un enlace doble después del primer carbono (1-penteno) o del segundo (2-penteno). Estas son las dos únicas posibilidades porque la cadena puede numerarse a partir de cualquier extremo. Así, al que erróneamente podríamos llamar 3-penteno, en realidad, es el 2-penteno, como se ve si se numera la cadena de carbonos desde el otro extremo:

$$\overset{1}{C}{=}\overset{2}{C}{-}\overset{3}{C}{-}\overset{4}{C}{-}\overset{5}{C}$$

$$\overset{1}{C}{-}\overset{2}{C}{=}\overset{3}{C}{-}\overset{4}{C}{-}\overset{5}{C}$$

$$\overset{1}{C}{-}\overset{2}{C}{-}\overset{3}{C}{=}\overset{4}{C}{-}\overset{5}{C} \quad \text{renumerado como} \quad \overset{5}{C}{-}\overset{4}{C}{-}\overset{3}{C}{=}\overset{2}{C}{-}\overset{1}{C}$$

$$\overset{1}{C}{-}\overset{2}{C}{-}\overset{3}{C}{-}\overset{4}{C}{=}\overset{5}{C} \quad \text{renumerado como} \quad \overset{5}{C}{-}\overset{4}{C}{-}\overset{3}{C}{-}\overset{2}{C}{=}\overset{1}{C}$$

El primer átomo de C del 1-penteno está enlazado a dos átomos de H, entonces no hay isómeros cis-trans. Sin embargo, hay isómeros cis y trans para el 2-penteno. Así, los tres isómeros del penteno son

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

1-penteno

CH_3 y H sobre un C, $CH_2{-}CH_3$ y H sobre el otro C, con C═C:

```
CH3       CH2—CH3
   \     /
    C═C
   /     \
  H       H
```

cis-2-penteno

```
CH3       H
   \     /
    C═C
   /     \
  H       CH2—CH3
```

trans-2-penteno

(Usted debería convencerse de que el *cis*-3-penteno es idéntico al *cis*-2-penteno y que el *trans*-3-penteno es idéntico al *trans*-2-penteno. Sin embargo, el *cis*-2-penteno y el *trans*-2-penteno son los nombres correctos porque tienen prefijos numerados más pequeños).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos isómeros de cadena lineal tiene el hexeno, C_6H_{12}?

Respuesta: cinco (1-hexeno, *cis*-2-hexeno, *trans*-2-hexeno, *cis*-3-hexeno, *trans*-3-hexeno)

Alquinos

Los alquinos son hidrocarburos insaturados que contienen uno o más enlaces $C \equiv C$. El alquino más sencillo es el acetileno (C_2H_2), una molécula altamente reactiva. Cuando el acetileno hace combustión en la corriente de oxígeno de un soplete de oxiacetileno, la flama alcanza cerca de los 3200 K. Los alquinos en general son altamente reactivos, así que no se encuentran tanto en la naturaleza como los alquenos; sin embargo, los alquinos son intermediarios importantes en muchos procesos industriales.

Los alquinos se nombran identificando la cadena continua más larga de la molécula que contiene el enlace triple y modificando la terminación del nombre del correspondiente alcano de *-ano* a *-ino*, como muestra el ejercicio resuelto 24.4.

EJERCICIO RESUELTO 24.4 Nomenclatura de hidrocarburos insaturados

Dé el nombre de los siguientes compuestos:

a) $CH_3CH_2CH_2-CH(CH_3)-CH=CH-CH_3$ (con H y H del mismo lado del enlace doble):

$$\begin{array}{ccc} CH_3CH_2CH_2-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}} & & CH_3 \\ & C=C & \\ H & & H \end{array}$$

b) $$CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{CH_2CH_2CH_3}{|}}{CH}-C\equiv CH$$

SOLUCIÓN

Análisis Se tienen las fórmulas estructurales condensadas de un alqueno y de un alquino, y se pide dar el nombre de los compuestos.

Estrategia En cada caso, el nombre se basa en el número de átomos de carbono en la cadena de carbonos continua más larga que contiene el enlace múltiple. En el alqueno debe tenerse cuidado de indicar si hay posibilidades de isomería cis-trans y, si es así, de cuál isómero se trata.

Solución

a) La cadena de carbonos continua más larga que contiene el enlace doble tiene una longitud de siete carbonos, así que el hidrocarburo precursor es el hepteno. Como el enlace doble comienza en el carbono 2 (numerando desde el extremo más cercano al enlace doble), se tiene el 2-hepteno. Con un grupo metilo en el átomo de carbono 4, se tiene 4-metil-2-hepteno. La configuración geométrica en el enlace doble es cis (es decir, los grupos alquilo están ligados al enlace doble del mismo lado). Por lo tanto, el nombre completo es 4-metil-*cis*-2-hepteno.

b) La cadena de átomos de carbono continua más larga que contiene el enlace triple es de 6 carbonos, por lo que este compuesto se deriva del hexino. El enlace triple está después del primer carbono (contando desde la derecha), lo que lo hace un derivado del 1-hexino. La ramificación de la cadena hexino contiene tres átomos de carbono, lo que la hace un grupo propilo. Como este sustituyente está localizado en C3 de la cadena hexino, la molécula es 3-propil-1-hexino.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Dibuje la fórmula estructural condensada del 4-metil-2-pentino.

Respuesta: $$CH_3-C\equiv C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

Reacciones de adición de alquenos y alquinos

La presencia de enlaces dobles o triples carbono-carbono en los hidrocarburos aumenta notablemente su reactividad química. Las reacciones más características de los alquenos y alquinos son las **reacciones de adición**, en las cuales un reactivo se adiciona a los dos átomos que forman el enlace múltiple. Un ejemplo sencillo es la adición de un halógeno al etileno:

$$H_2C=CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\underset{Br}{|}}{H_2C}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2} \qquad [24.1]$$

El par de electrones que forma el enlace π del etileno se desacopla y se utiliza para formar dos nuevos enlaces σ con los dos átomos de bromo. El enlace σ entre los átomos de carbono se conserva.

La adición de H_2 a un alqueno lo convierte en un alcano:

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2 \xrightarrow{\text{Ni, 500 °C}} CH_3CH_2CH_2CH_3 \quad [24.2]$$

La reacción entre un alqueno y H_2, conocida como *hidrogenación*, no ocurre con facilidad en condiciones ordinarias de temperatura y presión. Una razón de la falta de reactividad del H_2 hacia los alquenos es la estabilidad del enlace H_2. Para promover la reacción, es necesario utilizar un catalizador que ayude a la ruptura del enlace H—H. Los catalizadores más empleados son metales finamente divididos en los que se adsorbe el H_2. (Sección 14.7)

Los halogenuros de hidrógeno y el agua también pueden adicionarse al enlace doble de los alquenos, como en estas reacciones del etileno:

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br \quad [24.3]$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH \quad [24.4]$$

La adición de agua es catalizada por un ácido fuerte, como el H_2SO_4.

Las reacciones de adición de los alquinos se parecen a las de los alquenos, como se muestra en estos ejemplos:

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + Cl_2 \longrightarrow \text{(Cl)(CH}_3\text{)C=C(CH}_3\text{)(Cl)} \quad [24.5]$$

2-butino — *trans*-2,3-dicloro-2-buteno

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + 2\,Cl_2 \longrightarrow CH_3{-}CCl_2{-}CCl_2{-}CH_3 \quad [24.6]$$

2-butino — 2,2,3,3-tetraclorobutano

EJERCICIO RESUELTO 24.5 Identificación del producto de una reacción de hidrogenación

Escriba la fórmula estructural condensada del producto de la hidrogenación del 3-metil-1-penteno.

SOLUCIÓN

Análisis Se nos pide predecir el compuesto formado cuando un alqueno específico experimenta hidrogenación (reacción con H_2) y escribir la fórmula estructural condensada del producto.

Estrategia Para determinar la fórmula estructural condensada del producto, primero se debe escribir la fórmula estructural condensada o la estructura de Lewis del reactivo. En la hidrogenación del alqueno, se adiciona H_2 al enlace doble, produciéndose un alcano.

Solución El nombre del compuesto inicial indica que se tiene una cadena de cinco átomos de C con un enlace doble en un extremo (posición 1) y un grupo metilo en C3:

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$$

La hidrogenación, la adición de dos átomos de H a los carbonos del enlace doble, da origen al siguiente alcano:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$$

Comentario La cadena más larga en este alcano tiene cinco átomos de carbono; por lo tanto, el producto es 3-metilpentano.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La adición de HCl a un alqueno forma el 2-cloropropano. ¿Cuál es el alqueno?

Respuesta: propeno

UNA MIRADA DE CERCA

MECANISMO DE LAS REACCIONES DE ADICIÓN

Al aumentar la comprensión de la química, los especialistas en la materia han avanzado de simplemente catalogar reacciones conocidas a explicar *cómo* ocurren. A la explicación de cómo se lleva a cabo una reacción se le conoce como *mecanismo*. (Sección 14.6)

Por ejemplo, se cree que la reacción de adición entre el HBr y un alqueno ocurre en dos etapas. En la primera, la cual es la determinante de la velocidad (Sección 14.6), el HBr ataca el enlace doble rico en electrones y transfiere un protón a uno de los enlaces dobles de carbonos. Por ejemplo, en la reacción del 2-buteno con HBr, la primera etapa es

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + HBr \longrightarrow \left[CH_3\overset{\delta+}{C}H \text{---} CHCH_3 \cdots H \cdots Br^{\delta-} \right] \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}H{-}CH_2CH_3 + Br^- \quad [24.7]$$

El par de electrones que formaba el enlace π se utiliza para formar el nuevo enlace C—H.

La segunda etapa, que implica la adición de Br^- al carbono con carga positiva, es más rápida. El ion bromuro dona un par de electrones al carbono, formando el enlace C—Br:

$$CH_3\overset{+}{C}H{-}CH_2CH_3 + Br^- \longrightarrow \left[CH_3\overset{\delta+}{C}H{-}CH_2CH_3 \cdots Br^{\delta-} \right] \longrightarrow CH_3CH(Br)CH_2CH_3 \quad [24.8]$$

Como la primera etapa determinante de la velocidad implica tanto al alqueno como al ácido, la ley de velocidad de la reacción es de segundo orden, de primer orden en el alqueno y de primer orden en el HBr:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[CH_3CH{=}CHCH_3]}{\Delta t} = k[CH_3CH{=}CHCH_3][HBr] \quad [24.9]$$

El perfil de energía de la reacción se muestra en la ▼ **FIGURA 24.9**. El primer máximo de energía representa el estado de transición en la primera etapa, y el segundo máximo representa el estado de transición de la segunda etapa. El mínimo de energía indica las energías de las especies intermedias, $CH_3\overset{+}{C}H{-}CH_2CH_3$ y Br^-.

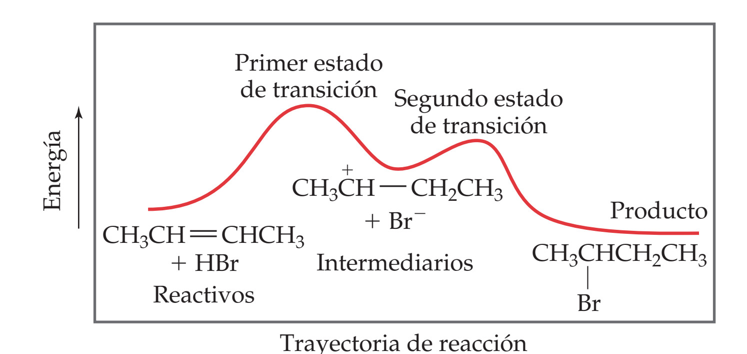
Para mostrar el movimiento de electrones en reacciones como esta, los químicos con frecuencia utilizan flechas curvas apuntando en la dirección del flujo electrónico. Por ejemplo, para la adición de HBr al 2-buteno, los desplazamientos de las posiciones electrónicas se muestran como

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + H{-}\ddot{Br}: \xrightarrow{\text{lenta}}$$

$$CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3 + :\ddot{Br}:^- \xrightarrow{\text{rápida}} CH_3{-}CH(Br){-}CH_2{-}CH_3$$

IMAGINE

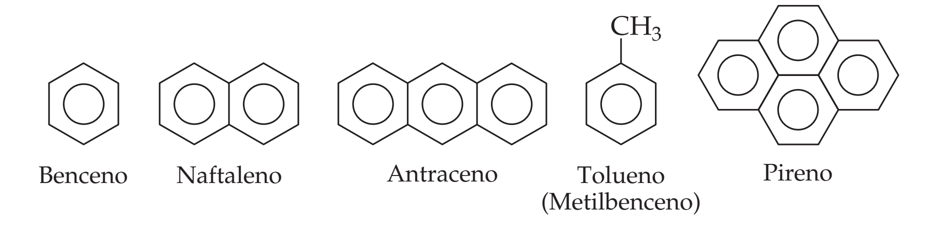
¿Qué características de un perfil de energía permiten distinguir entre un estado intermediario y un estado de transición?



▲ **FIGURA 24.9 Perfil de energía de la adición de HBr al 2-buteno.** Los dos máximos expresan que este es un mecanismo de dos etapas.

Hidrocarburos aromáticos

El hidrocarburo aromático más sencillo, el benceno (C_6H_6), se muestra en la ▼ **FIGURA 24.10** junto con algunos otros hidrocarburos aromáticos. El benceno es el hidrocarburo aromático más importante y la mayor parte de nuestro análisis se enfoca en este.



◀ **FIGURA 24.10 Fórmulas de línea y nombres comunes de varios compuestos aromáticos.** Los anillos aromáticos se representan mediante hexágonos con un círculo inscrito en su interior para indicar los enlaces π deslocalizados. Cada vértice representa un átomo de carbono. Cada carbono está unido a otros tres átomos, ya sea a tres carbonos o a dos carbonos y un hidrógeno, de manera que cada carbono tiene el requisito de cuatro enlaces.

Estabilización de electrones π mediante deslocalización

La estructura plana del benceno, con sus ángulos de enlace de 120°, sugiere un alto grado de insaturación. Por lo tanto, se podría esperar que el benceno se pareciera a los alquenos y que fuera altamente reactivo. Sin embargo, el benceno y los otros hidrocarburos aromáticos son mucho más estables que los alquenos, porque los electrones π están deslocalizados en los orbitales π. (Sección 9.6)

Podemos estimar la estabilización de los electrones π en el benceno al comparar la energía requerida para formar ciclohexano adicionando hidrógeno al benceno, al ciclohexeno (un enlace doble) y al 1,4-ciclohexadieno (dos enlaces dobles):

$$\text{benceno} + 3\,H_2 \longrightarrow \text{ciclohexano} \qquad \Delta H^\circ = -208\ \text{kJ/mol}$$

$$\text{ciclohexeno} + H_2 \longrightarrow \text{ciclohexano} \qquad \Delta H^\circ = -120\ \text{kJ/mol}$$

$$\text{1,4-ciclohexadieno} + 2\,H_2 \longrightarrow \text{ciclohexano} \qquad \Delta H^\circ = -232\ \text{kJ/mol}$$

A partir de la segunda y tercera reacciones, parece que la energía requerida para hidrogenar cada enlace doble es de aproximadamente 118 kJ/mol. El benceno contiene el equivalente de tres enlaces dobles. Por lo tanto, se esperaría que la energía necesaria para hidrogenar el benceno fuera de aproximadamente 3 veces −118, o −354 kJ/mol, si el benceno se comportara como si fuera "ciclohexatrieno", es decir, si se comportara como si tuviera tres enlaces dobles aislados en un anillo. En vez de ello, la energía liberada es 146 kJ menor, indicando que el benceno es más estable de lo que se esperaría para tres enlaces dobles. La diferencia de 146 kJ/mol entre el calor de hidrogenación "esperado" (es decir, entalpía), −354 kJ/mol, y el calor de hidrogenación observado, −208 kJ/mol, se debe a la estabilización de los electrones π a través de la deslocalización en los orbitales π que se extienden en torno al anillo.

Reacciones de sustitución

Aunque los hidrocarburos aromáticos son insaturados, *no experimentan reacciones de adición con facilidad*. Los enlaces π deslocalizados ocasionan que los compuestos aromáticos se comporten de forma muy distinta a los alquenos y alquinos. Por ejemplo, el benceno no adiciona Cl_2 o Br_2 a sus enlaces dobles en condiciones ordinarias. En contraste, los hidrocarburos aromáticos experimentan **reacciones de sustitución** con relativa facilidad. En una reacción de sustitución, un átomo de hidrógeno de una molécula es eliminado y reemplazado (sustituido) por otro átomo o grupo de átomos. Por ejemplo, cuando el benceno se calienta en una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, uno de los hidrógenos del benceno es reemplazado por el grupo nitro, NO_2:

$$\underset{\text{Benceno}}{C_6H_6} + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{Nitrobenceno}}{C_6H_5NO_2} + H_2O \qquad [24.10]$$

Un tratamiento más vigoroso da como resultado la sustitución de un segundo grupo nitro en la molécula:

$$C_6H_5NO_2 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O \qquad [24.11]$$

Existen tres isómeros del benceno que contienen dos grupos nitro (*orto*-, *meta*- y *para*-dinitrobenceno):

NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 NO_2

orto-dinitrobenceno pf 118 °C | *meta*-dinitrobenceno pf 90 °C | *para*-dinitrobenceno pf 174 °C

En la reacción de la ecuación 24.11, el producto principal es el isómero *meta*.

La bromación del benceno, que se lleva a cabo utilizando $FeBr_3$ como catalizador, es otra reacción de sustitución:

$$\text{Benceno} + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} \text{Bromobenceno} + HBr \qquad [24.12]$$

Benceno Bromobenceno

En una reacción similar, llamada *reacción de Friedel-Crafts*, pueden sustituirse grupos alquilo en un anillo aromático mediante la reacción de un halogenuro de alquilo con un compuesto aromático en presencia de $AlCl_3$ como catalizador:

$$\text{Benceno} + CH_3CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} \text{Etilbenceno } (C_6H_5CH_2CH_3) + HCl \qquad [24.13]$$

Benceno Etilbenceno

PIÉNSELO UN POCO

Cuando el naftaleno, hidrocarburo aromático, que se muestra en la figura 24.10, reacciona con ácido nítrico y ácido sulfúrico, se forman dos compuestos que contienen un grupo nitro. Dibuje las estructuras de estos dos compuestos.

24.4 GRUPOS FUNCIONALES ORGÁNICOS

Los enlaces dobles C═C de los alquenos y los enlaces triples C≡C de los alquinos solo son dos de los muchos grupos funcionales en moléculas orgánicas. Como ya se indicó, cada uno de estos grupos funcionales experimenta reacciones características y lo mismo se aplica para los demás grupos funcionales. Con frecuencia, cada tipo de grupo funcional experimenta los mismos tipos de reacciones en cada molécula, sin importar el tamaño y la complejidad de esta. Así, en gran parte, la química de una molécula orgánica está determinada por los grupos funcionales que contiene.

La ▶ **TABLA 24.6** presenta los grupos funcionales más comunes. Observe que, excepto por C═C y C≡C, todos ellos contienen O, N o un átomo de halógeno, X.

Es posible imaginar las moléculas orgánicas compuestas por grupos funcionales enlazados a uno o más grupos alquilo. Los grupos alquilo, que están formados por enlaces sencillos C—C y C—H, son las porciones menos reactivas de las moléculas. Para describir las características generales de los compuestos orgánicos, los químicos con frecuencia utilizan la designación R para representar cualquier grupo alquilo: metilo, etilo, propilo, etcétera. Por ejemplo, los alcanos, los cuales no contienen grupos funcionales, se representan como R—H. Los alcoholes, que contienen el grupo funcional —OH, se representan como R—OH. Si están presentes dos o más grupos alquilo diferentes en una molécula, se les designa como R, R′, R″, y así sucesivamente.

TABLA 24.6 • Grupos funcionales comunes

Grupo funcional	Tipo de compuesto	Sufijo o prefijo	Ejemplo: Fórmula estructural	Ejemplo: Modelo de esferas y barras	Ejemplo: Nombre sistemático (nombre común)
＞C=C＜	Alqueno	*-eno*	H H C=C H H		Eteno (Etileno)
—C≡C—	Alquino	*-ino*	H—C≡C—H		Etino (Acetileno)
| —C—Ö—H |	Alcohol	*-ol*	H | H—C—Ö—H | H		Metanol (Alcohol metílico)
| | —C—Ö—C— | |	Éter	*éter*	H H | | H—C—Ö—C—H | | H H		Éter dimetílico
| —C—X: | (X =halógeno)	Haloalcano	*halo-*	H | H—C—Cl: | H		Clorometano (Cloruro de metilo)
| —C—N̈— | |	Amina	*-amina*	H H | | H—C—C—N̈—H | | | H H H		Etilamina
:O: ‖ —C—H	Aldehído	*-al*	H :O: | ‖ H—C—C—H | H		Etanal (Acetaldehído)
:O: | ‖ | —C—C—C— | |	Cetona	*-ona*	H :O: H | ‖ | H—C—C—C—H | | H H		Propanona (Acetona)
:O: ‖ —C—Ö—H	Ácido carboxílico	*ácido -ico*	H :O: | ‖ H—C—C—Ö—H | H		Ácido etanoico (Ácido acético)
:O: | ‖ | —C—Ö—C— |	Éster	*-ato*	H :O: H | ‖ | H—C—C—Ö—C—H | | H H		Etanoato de metilo (Acetato de metilo)
:O: ‖ —C—N̈— |	Amida	*-amida*	H :O: | ‖ H—C—C—N̈—H | | H H		Etanamida (Acetamida)

$CH_3—CH(OH)—CH_3$
2-propanol
Alcohol isopropílico; alcohol para fricciones corporales

$CH_3—C(CH_3)(OH)—CH_3$
2-metil-2-propanol
Alcohol *t*-butílico

$CH_2(OH)—CH_2(OH)$
1,2-etanodiol
Etilenglicol

OH (sobre anillo bencénico)
Fenol

$CH_2(OH)—CH(OH)—CH_2(OH)$
1,2,3-propanotriol
Glicerol; glicerina

H_3C, H_3C, H_3C, CH_3, CH_3, H, H, HO
Colesterol

◀ **FIGURA 24.11 Fórmulas estructurales condensadas de seis alcoholes importantes.** Los nombres comunes aparecen en azul.

Alcoholes

Los **alcoholes** son derivados de los hidrocarburos, en los cuales uno o más hidrógenos de un hidrocarburo precursor son reemplazados por el grupo funcional —OH, llamado *grupo hidroxilo* o *grupo alcohol*. En la ▲ **FIGURA 24.11** observe que el nombre de un alcohol termina en *-ol*. Los alcoholes simples se nombran mediante el cambio de la última letra en el nombre del alcano correspondiente por *-ol*; por ejemplo, el etano se convierte en etan*ol*. Donde sea necesario, la ubicación del grupo OH se designa mediante un prefijo numérico que indica el número del átomo de carbono que tiene el grupo OH.

El enlace O—H es polar. Así, los alcoholes son mucho más solubles en disolventes polares que los hidrocarburos. El grupo funcional —OH también puede participar en el enlace de hidrógeno. Como resultado, los puntos de ebullición de los alcoholes son mucho más altos que aquellos de sus alcanos precursores.

La ▶ **FIGURA 24.12** muestra varios productos comerciales que constan por completo, o en gran parte, de un alcohol orgánico.

El alcohol más sencillo, el metanol (alcohol metílico), tiene muchos usos industriales y se produce a gran escala calentando monóxido de carbono e hidrógeno bajo presión en presencia de un catalizador de óxido metálico:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow[400\,^{\circ}C]{200\text{ a }300\text{ atm}} CH_3OH(g) \qquad [24.14]$$

Debido a que el metanol tiene un alto grado de índice de octano como combustible para automóviles, se utiliza como aditivo para gasolina y como combustible por derecho propio.

El etanol (alcohol etílico, C_2H_5OH) es un producto de la fermentación de carbohidratos como azúcares y almidones. En ausencia de aire, las células de levadura convierten estos carbohidratos en etanol y CO_2:

$$C_6H_{12}O_6(ac) \xrightarrow{\text{levadura}} 2\,C_2H_5OH(ac) + 2\,CO_2(g) \qquad [24.15]$$

En el proceso, la levadura obtiene la energía necesaria para su crecimiento. La reacción se lleva a cabo en condiciones cuidadosamente controladas para producir cerveza, vino y otras bebidas en las cuales el etanol es el componente activo.

El alcohol polihidroxilado (un alcohol que contiene más de un grupo OH) más sencillo es el 1,2-etanodiol (etilenglicol, $HOCH_2CH_2OH$), el componente principal en los anticongelantes para automotores. Otro alcohol común polihidroxilado es el 1,2,3-propanotriol [glicerol, $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$)], un líquido viscoso que se disuelve fácilmente en agua y que se utiliza como suavizante de la piel en cosméticos, así como en alimentos y caramelos para mantenerlos húmedos.

El fenol es el compuesto más sencillo con un grupo OH unido a un anillo aromático. Uno de los efectos más impactantes del grupo aromático es el gran aumento de la acidez del grupo OH. El fenol es aproximadamente 1 millón de veces más ácido en agua que un alcohol no aromático. Aun así, no es un ácido muy fuerte ($K_a = 1.3 \times 10^{-10}$). El fenol se emplea en la industria para fabricar diversos plásticos y tintes, y también como anestésico local en aerosoles para la garganta.



▲ **FIGURA 24.12 Alcoholes comunes.** Muchos de los productos utilizados a diario, desde alcohol para fricciones hasta aerosoles para el cabello y anticongelantes, están compuestos total o principalmente por alcoholes.

El colesterol, que se muestra en la figura 24.11, es un alcohol bioquímicamente importante. El grupo OH forma solo un pequeño componente de esta molécula, así que el colesterol es solo ligeramente soluble en agua (0.26 g por 100 mL de H_2O). El colesterol es un componente normal en el cuerpo humano; sin embargo, cuando está presente en cantidades excesivas, se precipita de una disolución. Se precipita en la vesícula biliar para formar protuberancias cristalinas llamadas *cálculos biliares*, o también en las paredes de las venas y las arterias y, de esta manera, contribuye a elevar la presión sanguínea y a ocasionar otros problemas cardiovasculares.

Éteres

Los compuestos donde dos grupos de hidrocarburos se enlazan a un oxígeno se denominan **éteres**. Los éteres se forman a partir de dos moléculas de alcohol mediante la separación de una molécula de agua. La reacción se cataliza mediante ácido sulfúrico, el cual absorbe agua para eliminarla del sistema:

$$CH_3CH_2{-}OH + H{-}OCH_2CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3 + H_2O \quad [24.16]$$

Una reacción en la cual el agua se separa de dos sustancias se llama *reacción de condensación*. (Secciones 12.8 y 22.8)

Tanto el éter dietílico como el éter cíclico tetrahidrofurano son disolventes comunes para reacciones orgánicas:

$$CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3$$

Éter dietílico

$$\begin{array}{c} CH_2{-}CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

Tetrahidrofurano (THF)

Aldehídos y cetonas

Varios de los grupos funcionales incluidos en la tabla 24.6 contienen el **grupo carbonilo**, C═O. Este grupo, junto con los átomos unidos a su carbono, define varios grupos funcionales importantes que se consideran en esta sección.

En los **aldehídos** el grupo carbonilo tiene al menos un átomo de hidrógeno unido a él:

$$H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H \qquad CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H$$

Metanal
Formaldehído

Etanal
Acetaldehído

En las **cetonas** el grupo carbonilo se encuentra en el interior de una cadena de carbonos y, por lo tanto, está flanqueado por átomos de carbono:

$$CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3 \qquad CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_2CH_3$$

Propanona
Acetona

2-butanona
Metiletilcetona

Observe que los nombres sistemáticos de los aldehídos contienen –*al* y que los nombres de las cetonas contienen -*ona*.

Los aldehídos y las cetonas se preparan mediante la oxidación controlada de alcoholes. La oxidación completa da por resultado la formación de CO_2 y H_2O, como en la combustión de metanol:

$$CH_3OH(g) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

La oxidación parcial controlada para formar otras sustancias orgánicas, como los aldehídos y las cetonas, se lleva a cabo mediante el uso de diversos agentes oxidantes, como el aire, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el ozono (O_3) y el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

PIÉNSELO UN POCO

Escriba la fórmula estructural condensada para la cetona que resultaría de la oxidación parcial del alcohol

(anillo de cinco miembros: CH_2—CHOH, CH_2, CH_2, CH_2)

Muchos compuestos que se encuentran en la naturaleza poseen un grupo funcional aldehído o cetona. Los saborizantes de vainilla y canela son aldehídos de origen natural. Dos isómeros de la cetona carvona imparten los sabores característicos de las hojas de menta y de las semillas de comino (especia aromática).

Las cetonas son menos reactivas que los aldehídos y se utilizan de manera extensa como disolventes. La acetona, que es la cetona más utilizada, es por completo miscible con agua; sin embargo, disuelve un amplio número de sustancias orgánicas.

Ácidos carboxílicos y ésteres

Los **ácidos carboxílicos** contienen al grupo funcional *carboxilo*, que con frecuencia se escribe como COOH. (Sección 16.10) Estos ácidos débiles se encuentran mucho en la naturaleza y son comunes en los productos que consumimos [▶ **FIGURA 24.13***a*)]. También son importantes en la manufactura de polímeros utilizados para elaborar fibras, películas y pinturas. La ▼ **FIGURA 24.14** muestra las fórmulas de diversos ácidos carboxílicos.

Los nombres comunes de muchos ácidos carboxílicos se basan en sus orígenes históricos. Por ejemplo, el ácido fórmico se preparó primero mediante su extracción a partir de las hormigas; su nombre se deriva de la palabra en latín *formica*, que significa hormiga.

Los ácidos carboxílicos se producen mediante la oxidación de alcoholes en los cuales el grupo OH se une a un grupo CH_2. En condiciones adecuadas, es posible aislar el aldehído como el primer producto de la oxidación, como en la secuencia

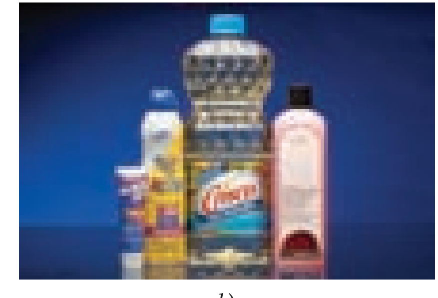
$$\underset{\text{Etanol}}{CH_3CH_2OH} + (O) \longrightarrow \underset{\text{Acetaldehído}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H} + H_2O \qquad [24.17]$$

$$\underset{\text{Acetaldehído}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H} + (O) \longrightarrow \underset{\text{Ácido acético}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH} \qquad [24.18]$$

donde (O) representa cualquier oxidante capaz de aportar átomos de oxígeno. La oxidación del etanol a ácido acético, provocada por el aire, es la causa de que los vinos se tornen agrios, produciendo vinagre.



a)



b)

▲ **FIGURA 24.13 Ácidos carboxílicos y ésteres de uso diario.** *a*) El vinagre contiene ácido acético; la vitamina C es ácido ascórbico; las frutas cítricas y los tomates contienen ácido cítrico, y la aspirina es ácido acetilsalicílico (que es tanto un ácido como un éster). *b*) Muchas lociones de protección solar contienen el éster benzocaína; ciertos removedores de barniz para las uñas contienen acetato de etilo; los aceites vegetales también son ésteres.



IMAGINE

¿Cuáles de estas sustancias tienen un grupo funcional ácido carboxílico y un grupo funcional alcohol?

$CH_3—CH(OH)—C(=O)—OH$
Ácido láctico

$H—C(=O)—OH$
Ácido metanoico
Ácido fórmico

$HO—C(=O)—CH_2—C(OH)(C(=O)—OH)—CH_2—C(=O)—OH$
Ácido cítrico

$C_6H_4(C(=O)—OH)(O—C(=O)—CH_3)$
Ácido acetilsalicílico
Aspirina

$CH_3—C(=O)—OH$
Ácido etanoico
Ácido acético

$C_6H_5—C(=O)—OH$
Ácido fenil metanoico
Ácido benzoico

◀ **FIGURA 24.14 Fórmulas estructurales de ácidos carboxílicos comunes.** En general, los ácidos monocarboxílicos se conocen por sus nombres comunes, escritos en azul.

El ácido acético se produce también mediante la reacción de metanol con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de rodio:

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH \qquad [24.19]$$

En efecto, esta reacción implica la inserción de una molécula de monóxido de carbono entre los grupos CH_3 y OH. Una reacción de este tipo se llama *carbonilación*.

Los ácidos carboxílicos pueden experimentar reacciones de condensación con alcoholes para formar ésteres:

$$\underset{\text{Ácido acético}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH} + \underset{\text{Etanol}}{HO-CH_2CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Acetato de etilo}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2CH_3} + H_2O \qquad [24.20]$$

Los **ésteres** son compuestos en los cuales el átomo de H de un ácido carboxílico se reemplaza por un grupo que contiene carbono:

$$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

La figura 24.13*b*) muestra algunos productos comerciales que contienen ésteres. El nombre de cualquier éster consiste en el nombre del grupo con el que contribuye el alcohol seguido por el nombre del grupo con el que contribuye el ácido carboxílico, reemplazando la terminación *-ico* reemplazada por la terminación *-ato*. Por ejemplo, el éster formado a partir del alcohol etilo, CH_3CH_2OH, y ácido butírico, $CH_3(CH_2)_2COOH$, es

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OCH_2CH_3$$

Etil butirato

Observe que, en general, la fórmula química tiene escrito primero el grupo originado del ácido, el cual es opuesto a la forma en que se nombra el éster.

Los ésteres son, por lo general, de olor muy agradable y en su mayoría son responsables de los gratos aromas de la fruta. Por ejemplo, el acetato de pentilo ($CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$) es responsable del olor de los plátanos.

Cuando un éster se trata con un ácido o una base en una disolución acuosa, se *hidroliza*; es decir, la molécula se separa en sus componentes alcohol y ácido o en su anión:

$$\underset{\text{Propionato de metilo}}{CH_3CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_3} + Na^+ + OH^- \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Propionato de sodio}}{CH_3CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^-} + Na^+ + \underset{\text{Metanol}}{CH_3OH} \qquad [24.21]$$

La **hidrólisis** de un éster en presencia de una base se llama **saponificación**, un término que proviene de la palabra latina *sapon*, que significa jabón. Los ésteres presentes en la naturaleza incluyen grasas y aceites, y en el proceso de fabricación del jabón, una grasa animal o un aceite vegetal se calientan con una base fuerte. El jabón resultante consiste en una mezcla de sales de ácidos carboxílicos de cadena larga (llamados ácidos grasos), los cuales se forman durante la reacción de saponificación. (Sección 13.6)

El jabón se ha manufacturado y empleado durante miles de años. Las instrucciones para elaborar jabón a partir de aceite de casia se escribieron en una tableta de arcilla en Babilonia, alrededor del año 2200 a. C. Por mucho tiempo, el jabón se fabricó calentando grasa animal con cenizas de madera, las cuales contienen carbonato de potasio (también conocido como

potasa) para hacer la solución básica. (Sección 16.9) Por lo general, el moderno proceso comercial para elaborar jabón emplea como base el hidróxido de sodio. Con hidróxido de potasio se producen jabones blandos o líquidos.

EJERCICIO RESUELTO 24.6 **Nomenclatura de ésteres y predicción de los productos de la hidrólisis**

En una disolución acuosa básica, los ésteres reaccionan con el ion hidróxido para formar la sal del ácido carboxílico y el alcohol a partir del cual se constituye el éster. Nombre cada uno de los siguientes ésteres e indique los productos de su reacción con la base acuosa.

a) $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3$ ***b)*** $CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5$

SOLUCIÓN

Análisis Se dan dos ésteres y se pide nombrarlos y predecir los productos que se forman cuando experimentan hidrólisis (separación en un alcohol e ion carboxilato) en una disolución básica.

Estrategia Los ésteres se forman por la reacción de condensación entre un alcohol y un ácido carboxílico. Para nombrar a un éster, es necesario analizar su estructura y determinar las identidades del alcohol y del ácido a partir del cual se forma. Es posible identificar el alcohol mediante la adición de un OH al grupo alquilo unido al átomo de O del grupo carboxilo (COO). El ácido se identifica mediante la adición de un grupo H al átomo de O en el grupo carboxilo. Como sabemos, la primera parte del nombre de un éster indica la porción del alcohol y la segunda la porción del ácido. El nombre se adapta a la manera en que el éster experimenta hidrólisis en una base, reaccionando con la base para formar un alcohol y un anión carboxilato.

Solución

a) Este éster proviene del etanol (CH_3CH_2OH) y el ácido benzoico (C_6H_5COOH). Por lo tanto, su nombre es benzoato de etilo. La ecuación iónica neta para la reacción del benzoato de etilo con el ion hidróxido es

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-(ac) + HOCH_2CH_3(ac)$$

Los productos son el ion benzoato y el etanol.

b) Este éster proviene del fenol (C_6H_5OH) y ácido butanoico (comúnmente llamado ácido butírico) ($CH_3CH_2CH_2COOH$). El residuo del fenol se llama grupo fenilo. Así, el éster se llama butirato de fenilo. La ecuación iónica neta para la reacción del butirato de fenilo con el ion hidróxido es

$$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-(ac) + HO-C_6H_5(ac)$$

Los productos son ion butirato y fenol.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula estructural condensada para el éster que se forma a partir de alcohol propílico y ácido propiónico.

Respuesta: $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_2CH_3$

Aminas y amidas

Las *aminas* son compuestos en los cuales uno o más de los hidrógenos del amoniaco (NH_3) son reemplazados por un grupo alquilo:

$CH_3CH_2NH_2$ — Etilamina

$(CH_3)_3N$ — Trimetilamina

C_6H_5—NH_2 — Fenilamina (Anilina)

Como ya se ha visto, estas son las bases orgánicas más comunes. (Sección 16.7)

Una amina con al menos un H enlazado a N puede experimentar reacciones de condensación con un ácido carboxílico para formar una **amida,** la cual contiene el grupo carbonilo (C═O) ligado a N (tabla 24.6):

$$CH_3C(=O)—OH + H—N(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3C(=O)—N(CH_3)_2 + H_2O \quad [24.22]$$

Es posible considerar que el grupo funcional amida se deriva a partir de un ácido carboxílico con un grupo NRR′ que reemplaza al OH del ácido, como en estos ejemplos:

$CH_3C(=O)—NH_2$ — Etanamida (Acetamida)

$C_6H_5—C(=O)—NH_2$ — Fenilmetanamida (Benzamida)

El enlace amida

$$R—C(=O)—N(H)—R'$$

donde R y R′ son grupos orgánicos, es el grupo funcional clave en las proteínas, como se verá en la sección 24.7.

24.5 QUIRALIDAD EN QUÍMICA ORGÁNICA

Una molécula que tiene una imagen especular con la que no se puede superponer se denomina **quiral** (del griego *cheir*, que significa mano). (Sección 23.4) *Los compuestos que contienen átomos de carbono unidos a cuatro grupos distintos son inherentemente quirales.* El átomo de carbono unido a cuatro diferentes grupos se denomina *centro quiral*. Por ejemplo, considere el 2-bromopentano:

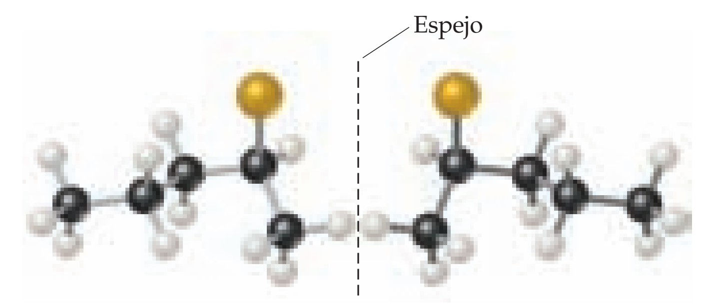
$$CH_3—C(Br)(H)—CH_2CH_2CH_3$$

Los cuatro grupos unidos al C2 son diferentes, haciendo al carbono un centro quiral. La ◀ **FIGURA 24.15** ilustra las dos imágenes especulares que no se sobreponen en esta molécula. Imagine mover la molécula que se muestra a la izquierda del espejo hacia la derecha de este. Si ahora se voltea de cualquier forma posible, concluirá que no es posible trasladarla sobre la molécula que se muestra a la derecha del espejo. Las imágenes especulares que no se pueden superponer se conocen como *isómeros ópticos* o *enantiómeros*. (Sección 23.4) Los químicos orgánicos utilizan las notaciones *R* y *S* para diferenciar las dos formas. No es necesario ahondar en las reglas para decidir la notación.

Los dos miembros de un enantiómero tienen propiedades físicas y químicas idénticas cuando reaccionan con reactivos no quirales. Solo en un ambiente quiral muestran comportamientos distintos.

IMAGINE

Si se reemplaza Br con CH_3, ¿el compuesto será quiral?



▲ **FIGURA 24.15 Las dos formas enantioméricas del 2-bromopentano.** Los isómeros que son imágenes especulares no pueden superponerse entre sí.

Una propiedad interesante de las sustancias quirales es que sus disoluciones pueden girar el plano de la luz polarizada, como se explicó en la sección 23.4.

La quiralidad es común en las sustancias orgánicas. Sin embargo, no se observa con frecuencia, ya que cuando se sintetiza una sustancia quiral en una reacción química típica, se forman las dos especies enantioméricas exactamente en la misma cantidad. La mezcla resultante se conoce como *mezcla racémica*, y no gira el plano de la luz polarizada porque las dos formas hacen que la luz gire en la misma medida en sentidos opuestos. (Sección 23.4)

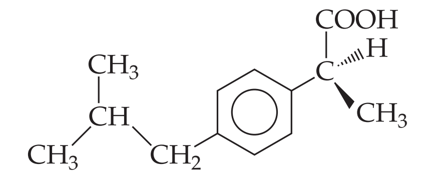
Muchos medicamentos son sustancias quirales. Cuando una medicina se administra como una mezcla racémica, con frecuencia sucede que solo uno de los enantiómeros tiene resultados benéficos. El otro es casi o totalmente inerte, o incluso puede tener un efecto dañino. Por ejemplo, el medicamento (*R*)-albuterol (▶ **FIGURA 24.16**) es un broncodilatador utilizado para aliviar los síntomas del asma. El enantiómero (*S*)-albuterol no solo es ineficaz como broncodilatador, sino que también contrarresta los efectos del (*R*)-albuterol. Como otro ejemplo, el analgésico no esteroidal ibuprofeno es una molécula quiral que en general se vende como la mezcla racémica. Sin embargo, una preparación que contenga solo el enantiómero más activo, (*S*)-ibuprofeno (▶ **FIGURA 24.17**), alivia el dolor y reduce la inflamación más rápido que la mezcla racémica. Por esta razón, la versión quiral del fármaco, con el tiempo, podría reemplazar a la mezcla racémica.

OH H HOH_2C N HO

(*R*)-albuterol



▲ **FIGURA 24.16 (*R*)-albuterol.** Este compuesto, el cual actúa como broncodilatador en pacientes con asma, es un miembro de un par enantiómero. El otro miembro, (*S*)-albuterol, no tiene el mismo efecto fisiológico.





▲ **FIGURA 24.17 (*S*)-ibuprofeno.** Para aliviar el dolor y reducir la inflamación, la capacidad de este enantiómero supera en gran medida la del isómero (*R*).



PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los requerimientos de los cuatro grupos unidos a un átomo de carbono para que sea un centro quiral?

24.6 INTRODUCCIÓN A LA BIOQUÍMICA

Los grupos funcionales estudiados en la sección 24.4 generan una gran variedad de moléculas con reactividades químicas muy específicas. En ningún otro campo es tan evidente esta especificidad como en la *bioquímica*, es decir, la química de los organismos vivos.

Antes de estudiar las moléculas bioquímicas, conviene hacer algunas observaciones generales. Muchas moléculas de importancia biológica son muy grandes, debido a que los organismos forman biomoléculas a partir de sustancias mucho más pequeñas y sencillas que están fácilmente disponibles en la biósfera. La síntesis de moléculas grandes requiere energía porque la mayoría de las reacciones son endotérmicas. La fuente fundamental de esta energía es el Sol. En esencia, los animales no tienen capacidad para utilizar directamente la energía solar; en cambio, dependen de la fotosíntesis de las plantas para satisfacer la mayor parte de sus necesidades energéticas. (Sección 23.3)

Además de necesitar grandes cantidades de energía, los organismos vivos son muy organizados. En cuestiones termodinámicas, este alto grado de organización significa que la entropía de los sistemas vivos es mucho menor que la de las materias primas con las que se forman los sistemas. Así, los sistemas vivos deben trabajar continuamente en contra de la tendencia espontánea a aumentar la entropía.

En los ensayos “La química y la vida” que aparecen en este libro se describieron algunas importantes aplicaciones bioquímicas de ideas químicas fundamentales. El resto de este capítulo solo servirá como una breve introducción a otros aspectos de la bioquímica. Sin embargo, se observará que surgen algunos patrones. Por ejemplo, el enlace de hidrógeno (sección 11.2) es crucial para las funciones de muchos sistemas bioquímicos, y la geometría de las moléculas (sección 9.1) puede regir su importancia y actividad biológica. Muchas de las moléculas grandes de los sistemas vivos son polímeros (sección 12.8) de moléculas mucho más pequeñas. Estos **biopolímeros** se clasifican en tres amplias categorías: proteínas, polisacáridos (carbohidratos) y ácidos nucleicos. Los lípidos son otra clase común de moléculas en los sistemas vivos, pero en general son moléculas grandes, no biopolímeros.

24.7 PROTEÍNAS

Las **proteínas** son macromoléculas presentes en todas las células vivas. Aproximadamente 50% de la masa de nuestro cuerpo seco es proteína. Algunas proteínas son componentes estructurales en tejidos animales; son parte fundamental de la piel, uñas, cartílagos y músculos. Otras proteínas catalizan reacciones, transportan oxígeno, actúan como hormonas para regular procesos corporales específicos y realizan otras tareas. Cualquiera que sea su función, todas las proteínas son químicamente similares porque están compuestas de moléculas más pequeñas llamadas *aminoácidos*.

Aminoácidos

Un **aminoácido** es una molécula que contiene un grupo amino, $—NH_2$, y un grupo ácido carboxílico, —COOH. Las unidades básicas estructurales de todas las proteínas son los α-*aminoácidos*, donde α (alfa) indica que el grupo amino se localiza en el átomo de carbono inmediatamente adyacente al grupo ácido carboxílico. Así, siempre hay un átomo de carbono entre el grupo amino y el grupo ácido carboxílico.

La fórmula general para un α-aminoácido está representada por:

Uno de aproximadamente 20 grupos diferentes

α carbono

$$H_2N—\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle H}{C}}—COOH \quad \text{o} \quad {}^{+}H_3N—\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle H}{C}}—COO^{-}$$

La forma doblemente ionizada, llamada zwitterión, generalmente predomina en valores casi neutros de pH. Esta forma es resultado de la transferencia de un protón del grupo ácido carboxílico hacia el grupo amino. (Sección 16.10: "La química y la vida: Comportamiento anfótero de los aminoácidos")

Los aminoácidos se distinguen entre sí por la diferencia en sus grupos R. En la naturaleza se han identificado 22 aminoácidos, y la ▶ **FIGURA 24.18** muestra 20, de estos 22, que se encuentran en los humanos. Nuestro cuerpo es capaz de sintetizar 10 de estos 20 aminoácidos en cantidades suficientes para satisfacer nuestras necesidades. Los otros 10 deben ingerirse y se les conoce como *aminoácidos esenciales* porque son componentes necesarios de nuestra dieta.

El átomo de α-carbono de los aminoácidos, el cual es el carbono entre los grupos amino y carboxilato, tiene cuatro grupos distintos unidos a él. Así, los aminoácidos son quirales (excepto la glicina, la cual tiene dos hidrógenos unidos al carbono central). Por razones históricas, las dos formas enantioméricas de los aminoácidos se distinguen en general mediante las letras D (del latín *dexter*, que significa derecha) y L (del latín *laevus*, izquierda). Casi todos los aminoácidos quirales que se encuentran en los organismos vivos tienen la configuración L en el centro quiral. La principal excepción al dominio de los aminoácidos L en la naturaleza son las proteínas que forman las paredes celulares de las bacterias, las cuales pueden contener cantidades considerables de los isómeros D.

Polipéptidos y proteínas

Los aminoácidos se enlazan entre sí en proteínas mediante grupos amida (tabla 24.6):

$$R—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}—R \qquad [24.23]$$

Cada grupo amida se conoce como **enlace peptídico** cuando está formado por aminoácidos. Un enlace peptídico se forma por una reacción de condensación entre el grupo carboxilo de un aminoácido y el grupo amino de otro. Por ejemplo, la alanina y la glicina forman el dipéptido glicilalanina:

$$H_3\overset{+}{N}—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}}—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—O^{-} + H—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{+}{N}}}—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—O^{-} \longrightarrow$$

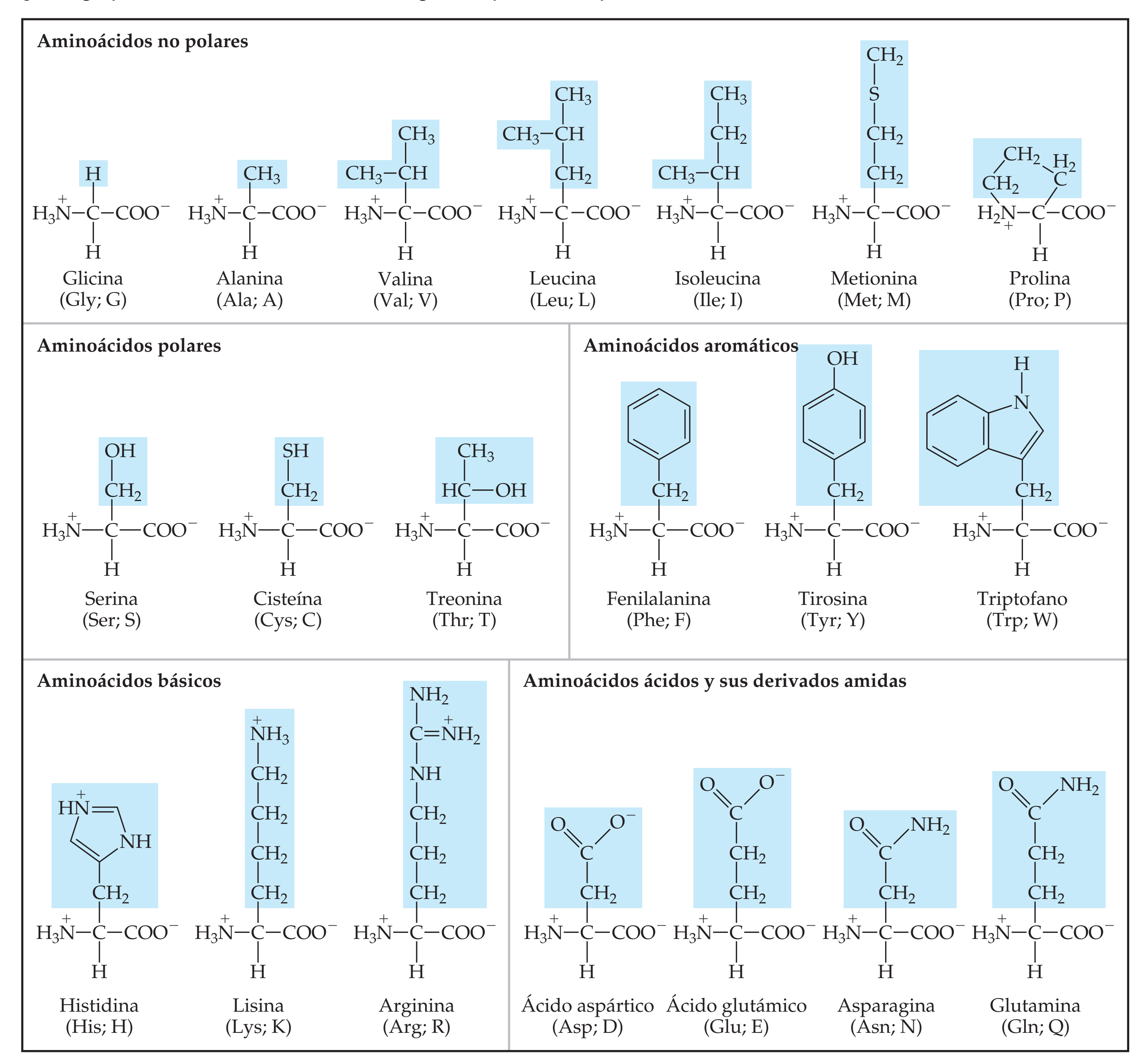
Glicina (Gly; G) Alanina (Ala; A)

$$H_3\overset{+}{N}—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}}—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—O^{-} + H_2O$$

Glicilalanina (Gly–Ala; GA)

IMAGINE

¿Cuál grupo de aminoácidos tiene una carga neta positiva en pH 7?



▲ **FIGURA 24.18 Los 20 aminoácidos que se encuentran en el cuerpo humano.** Los ácidos se muestran en la forma zwitteriónica en la cual existen en agua con un pH casi neutro.

El aminoácido que proporciona el grupo carboxilo para la formación de un enlace peptídico se nombra primero, con la terminación *-il*, y después se nombra el aminoácido que proporciona el grupo amino. Empleando las abreviaturas que aparecen en la figura 24.18, la glicilalanina se abrevia como Gly-Ala o GA. En esta notación, se entiende que el grupo amino que no ha reaccionado se encuentra a la izquierda y el grupo carboxilo que no ha reaccionado está a la derecha.

El edulcorante artificial *aspartame* (► **FIGURA 24.19**) es el éster metílico del dipéptido formado a partir de los aminoácidos ácido aspártico y la fenilalanina.



$$H_2N-\underset{\underset{\underset{\overset{\|}{\text{O}}}{C-OH}}{|}{CH_2}}{\overset{H}{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{C_6H_5}{|}{CH_2}}{\overset{H}{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$$

Ácido aspártico (Asp) Fenilalanina (Phe)

▲ **FIGURA 24.19 Productos que endulzan.** El edulcorante artificial aspartame es el éster metílico de un dipéptido.

EJERCICIO RESUELTO 24.7 Cómo dibujar la fórmula estructural de un tripéptido

Dibuje la fórmula estructural para la alanilglicilserina.

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene el nombre de una sustancia con enlaces peptídicos y se pide escribir su fórmula estructural.

Estrategia El nombre de esta sustancia sugiere que los tres aminoácidos, la alanina, la glicina y la serina, se han encadenado entre sí para formar un *tripéptido*. Observe que se ha añadido la terminación *-il* a cada aminoácido, excepto en el último, la serina. Por convención, la secuencia de aminoácidos en péptidos y proteínas se escribe partiendo del extremo que tiene nitrógeno hacia el extremo que tiene carbono: el primer aminoácido que se nombra (en este caso, la alanina) tiene un grupo amino libre y el último que se nombra (la serina) tiene un grupo carboxilo libre.

Solución Primero se combinan el grupo carboxilo de la alanina con el grupo amino de la glicina para formar un enlace peptídico y, después, el grupo carboxilo de la glicina con el grupo amino de la serina para formar otro grupo peptídico:

Grupo amino ⟶ Grupo carboxilo

$$\overset{+}{H_3N}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-$$

Ala A | Gly G | Ser S

Este tripéptido se abrevia como Ala-Gly-Ser o AGS.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Indique el nombre del dipéptido

$$\overset{+}{H_3N}-\underset{\underset{HOCH_2}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{\underset{COOH}{|}}{CH_2}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-$$

e indique las dos maneras de escribir su abreviatura.

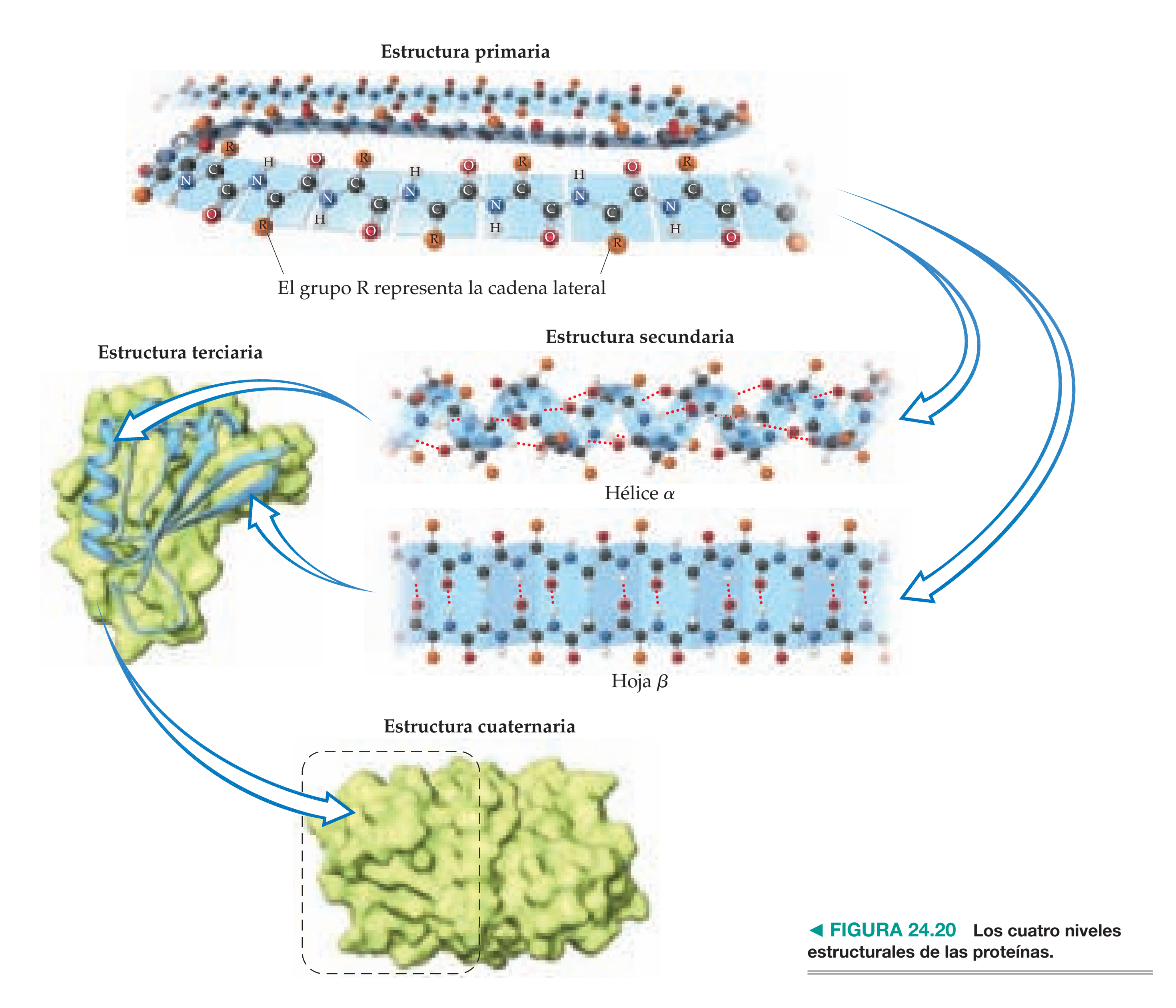
Respuesta: ácido serilaspártico, Ser-Asp, SD.

Los **polipéptidos** se forman cuando un gran número de aminoácidos se unen por medio de enlaces peptídicos. Las proteínas son moléculas de polipéptidos lineales (es decir, sin ramificaciones) con masas moleculares que varían de los 6000 hasta más de 50 millones de uma. Debido a que en las proteínas hay más de 22 aminoácidos diferentes enlazados entre sí y a que las proteínas consisten en cientos de aminoácidos, el número de arreglos posibles de aminoácidos en las proteínas es prácticamente ilimitado.

Estructura de las proteínas

La secuencia de aminoácidos a lo largo de una cadena proteínica se conoce como **estructura primaria** y da a la proteína su identidad única. Un ligero cambio, incluso en un aminoácido, altera las características bioquímicas de la proteína. Por ejemplo, la anemia de células falciformes es un desorden genético que resulta de un solo reemplazo en la cadena proteínica de la hemoglobina. La cadena que resulta afectada contiene 146 aminoácidos. La sustitución de un solo aminoácido con una cadena lateral de hidrocarburos por uno que tiene un grupo funcional ácido en la cadena lateral altera las propiedades de solubilidad de la hemoglobina, lo que obstruye el flujo normal de la sangre. (Sección 13.6: “La química y la vida: Anemia de células falciformes”)

Las proteínas de los organismos vivos no son tan solo cadenas largas y flexibles con formas totalmente aleatorias. Más bien, las cadenas se enrollan en estructuras basadas en las fuerzas intermoleculares que estudiamos en el capítulo 11. La **estructura secundaria** de una proteína se refiere a cómo se orientan los segmentos de la cadena proteínica en un patrón regular, como se observa en la ► **FIGURA 24.20**.



◀ **FIGURA 24.20 Los cuatro niveles estructurales de las proteínas.**

Uno de los arreglos más importantes y comunes de las estructuras secundarias es el de **hélice *α***. La figura 24.20 muestra un arreglo hélice α, donde la hélice se mantiene en posición gracias a los enlaces de hidrógeno entre los átomos de H amida y los átomos de O carbonilo. El grado de inclinación de la hélice y su diámetro deben ser tales que **1.** ningún ángulo de enlace presente tensión y **2.** los grupos funcionales N—H y C═O en vueltas adyacentes estén en posiciones adecuadas para formar enlaces de hidrógeno. Un arreglo de este tipo es posible para algunos aminoácidos en la cadena, pero no para otros. Las moléculas proteínicas grandes pueden contener segmentos de la cadena que tienen un arreglo helicoidal α intercalado, con secciones en las que la cadena está enrollada aleatoriamente.

La otra estructura secundaria común de las proteínas es la **hoja** beta (***β***). Las hojas beta están formadas por dos o más cadenas de péptidos que tienen enlaces de hidrógeno entre el H de la amida de una cadena y el O del carbonilo de la otra cadena (figura 24.20).

PIÉNSELO UN POCO

Si calienta una proteína para romper los enlaces de hidrógeno intramoleculares, ¿se mantendrán las estructuras helicoidal α o de hoja β?

Las proteínas no son biológicamente activas, a menos que se encuentren en disolución en una forma específica. El proceso mediante el cual la proteína adopta su forma biológicamente activa se conoce como **plegamiento**. La configuración de una proteína en su forma plegada, determinada por todos sus pliegues, espiras y secciones helicoidales α tipo varillas,

hojas β o componentes espirales flexibles se denomina **estructura terciaria**. La figura 23.14 muestra la estructura terciaria de la mioglobina, una proteína con una masa molecular de aproximadamente 18,000 uma y que contiene un grupo hemo. Algunas secciones de esta proteína consisten en hélices α.

La mioglobina es una *proteína globular*, es decir, una que se pliega en forma compacta y aproximadamente esférica. En general, las proteínas globulares son solubles en agua y poseen movilidad dentro de las células. Tienen funciones no estructurales, como combatir la invasión de objetos extraños, transportar y almacenar oxígeno, además de actuar como catalizadores. Las *proteínas fibrosas* forman una segunda clase de proteínas. En estas sustancias, las largas espirales se alinean de manera más o menos paralela para formar largas fibras insolubles en agua. Las proteínas fibrosas proporcionan integridad estructural y fuerza a muchos tipos de tejido y son los componentes principales de los músculos, los tendones y el cabello. Las proteínas más largas conocidas superan los 27,000 aminoácidos de longitud; estas son las proteínas musculares.

La estructura terciaria de una proteína se mantiene a través de muchas interacciones distintas. Ciertos plegamientos de la cadena proteínica generan arreglos de menor energía (más estables) que otros patrones de plegamiento. Por ejemplo, una proteína globular disuelta en una disolución acuosa se pliega de tal forma que las partes de hidrocarburos no polares quedan escondidas dentro de la molécula, lejos de las moléculas polares de agua. Sin embargo, la mayoría de las cadenas laterales más polares ácidas y básicas se proyectan en la disolución, donde interactúan con moléculas de agua a través de interacciones ion-dipolo, dipolo-dipolo o enlaces de hidrógeno.

Algunas proteínas son conglomerados de más de una cadena polipeptídica. Cada cadena tiene su propia estructura terciaria y dos o más de estas subunidades terciarias se juntan en una macromolécula funcional. La manera en que las subunidades terciarias se acomodan se llama **estructura cuaternaria** de la proteína (figura 24.20). Por ejemplo, la hemoglobina, la proteína de glóbulos rojos que transporta el oxígeno, consta de cuatro subunidades terciarias. Cada subunidad contiene un componente llamado hemo con un átomo de hierro que enlaza al oxígeno como se muestra en la figura 23.15. La estructura cuaternaria se mantiene con los mismos tipos de interacciones que sostienen la estructura terciaria.

▲ **FIGURA 24.21 Estructura lineal de los carbohidratos glucosa y fructosa.**

24.8 CARBOHIDRATOS

Los carbohidratos son una clase importante de sustancias presentes en la naturaleza, que se encuentran tanto en materia vegetal como animal. El nombre **carbohidrato** ("hidrato de carbono") proviene de las fórmulas empíricas para la mayoría de las sustancias en esta clase, que se pueden escribir como $C_x(H_2O)_y$. Por ejemplo, la **glucosa**, el carbohidrato más abundante, tiene la fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$ o $C_6(H_2O)_6$. Los carbohidratos en realidad no son hidratos de carbono, sino aldehídos y cetonas polihidroxilados. Por ejemplo, la glucosa es un azúcar aldheídico de seis carbonos, mientras que la *fructosa*, el azúcar presente en muchos frutos, es un azúcar cetónico de seis carbonos (◀ **FIGURA 24.21**).

La molécula de glucosa, que tiene grupos funcionales alcohol y aldehído, con un esqueleto flexible y razonablemente largo, puede formar una estructura anular de seis miembros, como se muestra en la ▼ **FIGURA 24.22**. En efecto, solo un pequeño porcentaje de las moléculas de

▶ **FIGURA 24.22 La glucosa cíclica tiene una forma α y una forma β.**

glucosa se encuentran en forma de cadena abierta en disoluciones acuosas. Aunque el anillo con frecuencia se dibuja como si fuera plano, las moléculas en realidad no lo son, ya que los ángulos de enlace alrededor de los átomos de C y O en el anillo forman un tetraedro.

La figura 24.22 muestra que la estructura anular de la glucosa puede tener dos orientaciones relativas. En la forma α, el grupo OH en C1 y el grupo CH_2OH en C5 apuntan hacia direcciones opuestas, mientras que en la forma β apuntan hacia la misma dirección. Aunque la diferencia entre las formas α y β parece mínima, tiene enormes consecuencias biológicas, incluyendo la gran diferencia en propiedades entre el almidón y la celulosa.

La fructosa puede hacerse cíclica para formar anillos de cinco o seis miembros. El anillo de cinco miembros se forma cuando el grupo OH en C5 reacciona con el grupo carbonilo en C2:

El anillo de seis miembros resulta de la reacción entre el grupo OH en C6 y el grupo carbonilo en C2.

EJERCICIO RESUELTO 24.8 **Identificación de centros quirales**

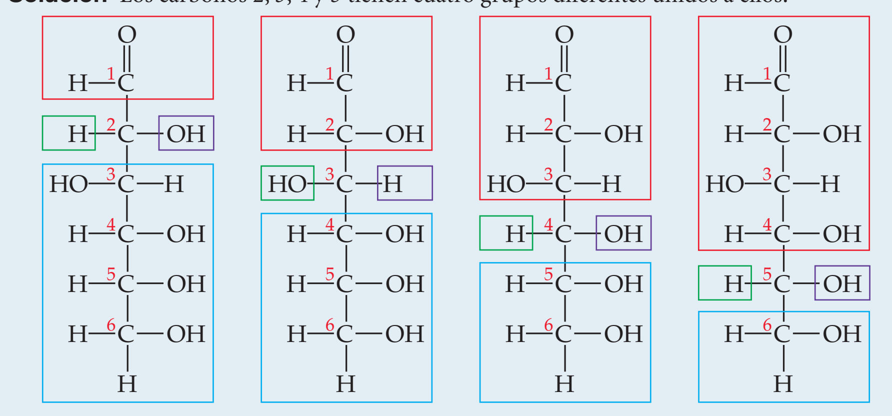
¿Cuántos átomos de carbono quirales hay en la forma de cadena abierta de la glucosa (figura 24.21)?

SOLUCIÓN

Análisis Se tiene la estructura de la glucosa y se pide determinar el número de carbonos quirales en la molécula.

Estrategia Un carbono quiral tiene cuatro grupos diferentes unidos a él (sección 24.5). Deben identificarse esos átomos de carbono en la glucosa.

Solución Los carbonos 2, 3, 4 y 5 tienen cuatro grupos diferentes unidos a ellos:



Así, hay cuatro átomos de carbono quirales en la molécula de glucosa.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos átomos de carbono quirales hay en la forma de cadena abierta de la fructosa (figura 24.21)?

Respuesta: tres

Disacáridos

Tanto la glucosa como la fructosa son ejemplos de **monosacáridos**, azúcares simples que no pueden separarse en moléculas más pequeñas por hidrólisis con ácidos acuosos. Dos unidades de monosacáridos pueden unirse mediante una reacción de condensación para formar un **disacárido**. La ▶ **FIGURA 24.23** muestra las estructuras de dos disacáridos comunes, la *sacarosa* (azúcar de mesa) y la *lactosa* (azúcar de leche).

Unidad de glucosa Sacarosa Unidad de fructosa

Unidad de galactosa Lactosa Unidad de glucosa

▲ **FIGURA 24.23 Dos disacáridos.**

La palabra *azúcar* nos hace pensar en algo dulce. Todos los azúcares son dulces, pero difieren en el grado de dulzor que se percibe al probarlo. La sacarosa es aproximadamente seis veces más dulce que la lactosa, ligeramente más dulce que la glucosa, pero solo la mitad de dulce que la fructosa. Los disacáridos pueden reaccionar con agua (hidrolizarse) en la presencia de un catalizador ácido para formar monosacáridos. Cuando la sacarosa se hidroliza, la mezcla de glucosa y fructosa que se forma, llamada *azúcar invertido*,* resulta más dulce al gusto que la sacarosa original. El jarabe dulce presente en las frutas enlatadas y en los caramelos es principalmente azúcar invertido, formado a partir de la hidrólisis de sacarosa adicionada.

Polisacáridos

Los **polisacáridos** están formados por muchas unidades de monosacáridos unidas entre sí. Los polisacáridos más importantes son el almidón, el glucógeno y la celulosa, los cuales se forman a partir de unidades repetidas de glucosa.

El **almidón** no es una sustancia pura. El término se refiere a un grupo de polisacáridos que se encuentran en las plantas. Los almidones funcionan como el método principal para almacenar alimento en las semillas y los tubérculos de las plantas. El maíz, las papas, el trigo y el arroz contienen cantidades considerables de almidón. Estos productos vegetales representan las principales fuentes para satisfacer las necesidades energéticas alimentarias de los seres humanos. Las enzimas que se encuentran en el aparato digestivo catalizan la hidrólisis de almidón a glucosa.

Algunas moléculas de almidón son cadenas no ramificadas, mientras que otras están ramificadas. La ▼ **FIGURA 24.24***a*) ilustra una estructura de almidón no ramificada. En

a)

b)

▲ **FIGURA 24.24 Estructura del *a*) almidón y *b*) celulosa.**

*El término *azúcar invertido* proviene del hecho de que la rotación del plano de la luz polarizada generada por la mezcla de glucosa-fructosa se da en sentido opuesto, o invertido, a la rotación producida por la disolución de sacarosa.

particular, observe que las unidades de glucosa se encuentran en la forma α con los átomos de oxígeno que actúan como puente apuntando en un sentido y los grupos CH_2OH apuntando al contrario.

El **glucógeno** es una sustancia similar al almidón que se sintetiza en el cuerpo de los animales. Las moléculas de glucógeno varían en masa molecular de aproximadamente 5000 a más de 5 millones de uma. El glucógeno actúa como un tipo de banco de energía del cuerpo. Se concentra en los músculos y en el hígado. En los músculos funciona como una fuente de energía inmediata; mientras que en el hígado permite almacenar glucosa y ayuda a mantener un nivel de glucosa constante en la sangre.

La **celulosa** [figura 24.24*b*)] forma la unidad estructural principal de las plantas. La madera tiene aproximadamente 50% de celulosa; las fibras de algodón son casi completamente de celulosa. Esta consiste en una cadena de unidades de glucosa no ramificada, con masas moleculares en promedio de más de 500,000 uma. A primera vista, esta estructura parece muy similar a la del almidón. Sin embargo, en la celulosa las unidades de glucosa están en la forma β con cada átomo de oxígeno que actúa como puente apuntando en el mismo sentido que el grupo CH_2OH en el anillo a su izquierda.

Debido a que las unidades de glucosa individuales presentan diferentes relaciones entre sí en el almidón y en la celulosa, las enzimas que hidrolizan con facilidad el almidón no hidrolizan la celulosa. Así, usted podría comer una libra de celulosa sin obtener valor calórico alguno, a pesar de que el calor de combustión por unidad de masa es en esencia el mismo en la celulosa y en el almidón. En cambio, una libra de almidón representaría una ingesta calórica considerable. La diferencia es que el almidón se hidroliza a glucosa, la cual al final se oxida y libera energía. Sin embargo, las enzimas del cuerpo no hidrolizan con facilidad la celulosa, por lo que pasa a través del aparato digestivo relativamente sin cambio. Muchas bacterias contienen enzimas, llamadas celulasas, que hidrolizan la celulosa. Estas bacterias se encuentran en los aparatos digestivos de los animales que pastan, como el ganado, y que utilizan la celulosa como alimento.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué tipo de enlaces, α o β, esperaría que unieran las moléculas de azúcar del glucógeno?

24.9 LÍPIDOS

Los **lípidos** son una clase distinta de moléculas biológicas no polares utilizadas por los organismos para almacenar energía a largo plazo (grasas, aceites) y como elementos de estructuras biológicas (fosfolípidos, membranas celulares, ceras).

Grasas

Las grasas son lípidos derivados del glicerol y de ácidos grasos. El glicerol es un alcohol con tres grupos OH. Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos (RCOOH) en los que R es una cadena de hidrocarburos, usualmente de 16 a 19 átomos de carbono en longitud. El glicerol y los ácidos grasos experimentan reacciones de condensación de enlace éster, como se muestra en la ► **FIGURA 24.25**. Tres moléculas de ácidos grasos se unen a un glicerol. No obstante que los tres ácidos grasos en una grasa pueden ser los mismos, como se observa en la figura 24.25, también es posible que una grasa contenga tres ácidos grasos diferentes.

Los lípidos con ácidos grasos saturados se llaman grasas saturadas y comúnmente son sólidos a temperatura ambiente (como la mantequilla y la manteca). Las grasas insaturadas contienen uno o más enlaces dobles en sus cadenas carbono-carbono. Se aplica la nomenclatura cis y trans que aprendimos para el caso de los alquenos: las grasas trans tienen átomos de H en los extremos opuestos del enlace doble $C{=}C$, y las grasas cis tienen átomos de H en los mismos lados del enlace doble $C{=}C$. Las grasas insaturadas (como el aceite de oliva y el de cacahuate) en general son líquidos a temperatura ambiente y con más frecuencia se encuentran en las plantas. Por ejemplo, el componente principal (aproximadamente de 60 a 80%) del aceite de oliva es ácido oleico, *cis*-$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$.

El ácido oleico también es un ejemplo de un ácido graso *monoinsaturado*, lo que implica que solo tiene un enlace doble carbono-carbono en la cadena. En cambio, los ácidos grasos *poliinsaturados* tienen más de un enlace doble carbono-carbono.



IMAGINE

¿Qué características estructurales de una molécula de grasa la hacen insoluble en agua?

Enlace éster

Del glicerol

Del ácido graso (ácido palmítico)

▶ **FIGURA 24.25 Estructura de una grasa.**

En el caso de los humanos, las grasas trans no se requieren nutricionalmente, por lo que algunos gobiernos las han prohibido en los alimentos. Entonces, ¿cómo es que las grasas trans terminan en nuestros alimentos? El proceso que convierte las grasas insaturadas (como los aceites) en grasas saturadas (como la manteca) es la hidrogenación. (Sección 24.3) Los productos secundarios de este proceso de hidrogenación incluyen a las grasas trans.

Algunos ácidos grasos que son esenciales para la salud humana deben estar incluidos en nuestra dieta porque nuestro metabolismo no puede sintetizarlos. Estos ácidos grasos esenciales son aquellos que tienen los enlaces dobles carbono-carbono a tres o seis carbonos de distancia del extremo —CH_3 de la cadena. Se les conoce como ácidos grasos omega-3 y omega-6, donde *omega* se refiere al último carbono de la cadena (el carbono del ácido carboxílico se considera el primero, o el alfa).

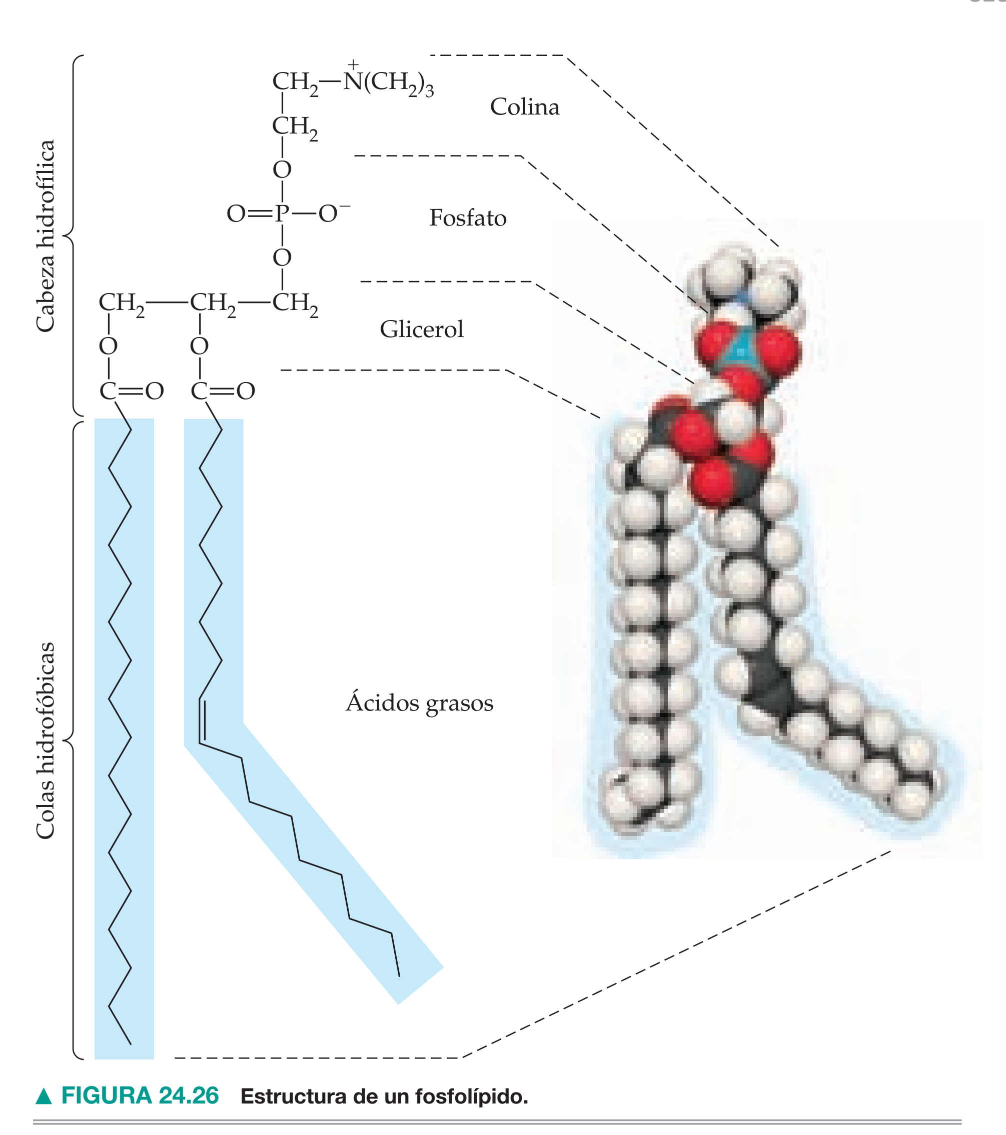
Fosfolípidos

Los **fosfolípidos** son similares en estructura química a las grasas, pero solo tienen dos ácidos grasos unidos a un glicerol. El tercer grupo alcohol del glicerol está unido a un grupo fosfato (▶ **FIGURA 24.26**). El grupo fosfato también puede estar ligado a un pequeño grupo cargado o polar, como la colina, que se muestra en la figura. La diversidad en fosfolípidos se basa en las diferencias en sus ácidos grasos y en los grupos unidos al grupo fosfato.

En agua, los fosfolípidos se agrupan con sus cabezas polares cargadas enfrentando al agua y sus colas no polares orientadas hacia adentro. Así, los fosfolípidos forman una bicapa que es un componente fundamental de las membranas celulares (▶ **FIGURA 24.27**).

24.10 ÁCIDOS NUCLEICOS

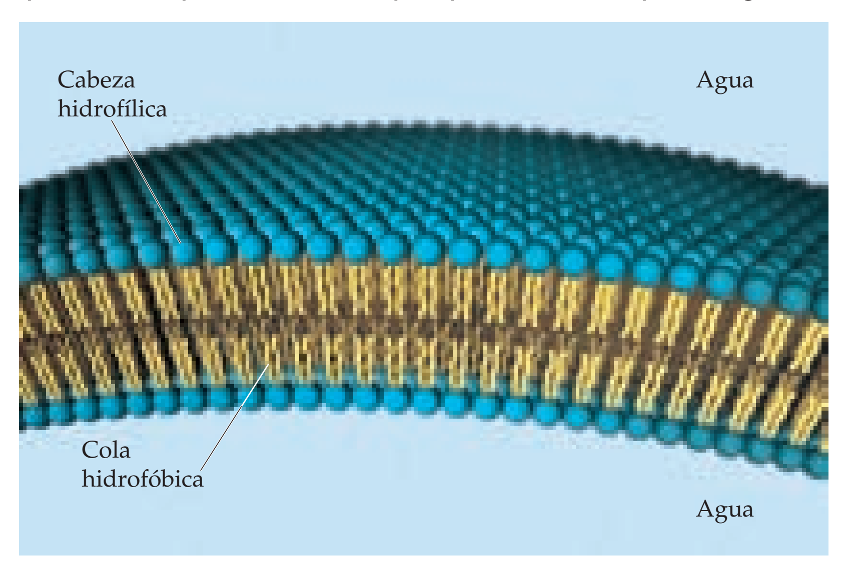
Los **ácidos nucleicos** son una clase de biopolímeros que son los portadores químicos de la información genética de un organismo. El **ácido desoxirribonucleico (ADN)** está formado por moléculas enormes cuyas masas moleculares pueden variar de 6 millones a 16 millones de uma. El **ácido ribonucleico (ARN)** está formado por moléculas más pequeñas, con masas moleculares en el intervalo de los 20,000 a 40,000 uma. Mientras que el ADN se encuentra principalmente en el núcleo de la célula, el ARN se localiza esencialmente fuera del núcleo, en el *citoplasma*, el material no nuclear encerrado dentro de la membrana celular. El ADN almacena la información genética de la célula y especifica cuáles proteínas puede sintetizar la célula. El ARN transporta la información almacenada por el ADN fuera del núcleo de la célula hacia el citoplasma, donde la información se utiliza para sintetizar las proteínas.



▲ **FIGURA 24.26** **Estructura de un fosfolípido.**

IMAGINE

¿Por qué los fosfolípidos forman bicapas, pero no monocapas en agua?



◀ **FIGURA 24.27** **La membrana celular.** Las células vivas están revestidas por membranas que, en general, están formadas por bicapas de fosfolípidos. La estructura de bicapa se estabiliza por las interacciones favorables de las colas hidrofóbicas de los fosfolípidos alejados del agua, mientras que las cabezas de grupos con carga se orientan hacia los dos entornos de agua.

▲ **FIGURA 24.28 Un nucleótido.** Estructura del ácido desoxiadenílico, el nucleótido formado a partir de ácido fosfórico, desoxirribosa y la base orgánica adenina.

Los monómeros de ácidos nucleicos, llamados **nucleótidos**, se forman a partir de un azúcar de cinco carbonos, una base orgánica que contiene nitrógeno y un grupo fosfato. En la ◄ **FIGURA 24.28** se muestra un ejemplo.

El azúcar de cinco carbonos en el ARN es la *ribosa*, y en el ADN es la *desoxirribosa*:

Ribosa Desoxirribosa

La desoxirribosa difiere de la ribosa solo en que tiene un átomo de oxígeno menos en el carbono 2.

Hay cinco bases nitrogenadas en los ácidos nucleicos:

Adenina (A) ADN ARN

Guanina (G) ADN ARN

Citosina (C) ADN ARN

Timina (T) ADN

Uracilo (U) ARN

Las primeras tres bases que aquí se muestran se encuentran en el ADN y en el ARN. La timina solo se presenta en el ADN y el uracilo solo en el ARN. En cualquier ácido nucleico, cada base está ligada a un azúcar de cinco carbonos mediante un enlace al átomo de nitrógeno que se muestra en color.

Los ácidos nucleicos ARN y ADN son *polinucleótidos* formados mediante reacciones de condensación entre un grupo OH del ácido fosfórico de un nucleótido y un grupo OH del azúcar de otro nucleótido. Así, la cadena polinucleótida tiene un esqueleto que consiste en grupos azúcar y fosfato alternados, con las bases extendiéndose fuera de la cadena como grupos laterales (◄ **FIGURA 24.29**).

Las cadenas de ADN se entrelazan entre sí en una **doble hélice** (► **FIGURA 24.30**). Ambas se mantienen unidas mediante las atracciones entre las bases (representadas con las letras T, A, C y G). Estas atracciones implican fuerzas de dispersión, fuerzas dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno. (Sección 11.2) Como se muestra en la ► **FIGURA 24.31**, las estructuras de la timina y la adenina las hacen parejas perfectas para enlaces de hidrógeno. Asimismo, la citosina y la guanina son parejas ideales para la formación de enlaces de hidrógeno. Se dice que la timina y la adenina son *complementarias* entre sí, y la citosina y la guanina son *complementarias* una con la otra. Por lo tanto, en la estructura de doble hélice, cada timina de una cadena es opuesta a cada adenina de la otra, y cada citosina es opuesta a cada guanina. La estructura de doble hélice con bases complementarias en las dos cadenas es la clave para comprender cómo funciona el ADN.

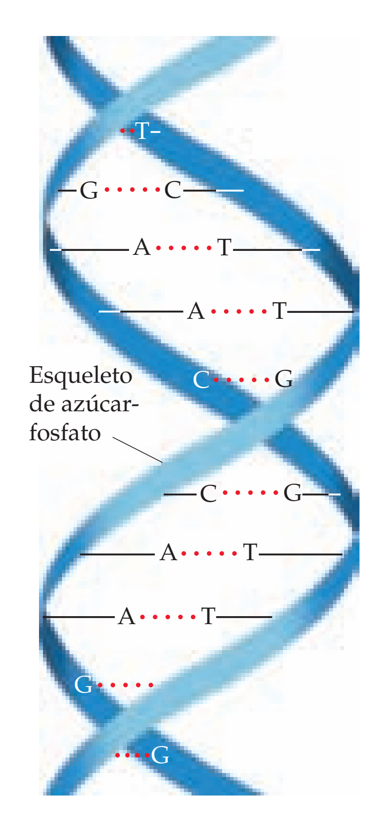
Las dos cadenas de ADN se desenrollan durante la división celular y se forman nuevas cadenas complementarias (► **FIGURA 24.32**). Este proceso da por resultado dos estructuras idénticas de ADN de doble hélice, cada una con una cadena de la estructura original y una nueva cadena. Esta duplicación permite que la información genética se transmita cuando las células se dividen.

La estructura del ADN también es fundamental para comprender la síntesis de las proteínas, el medio por el cual los virus infectan las células, y muchos otros problemas de gran importancia para la biología moderna. Estos temas salen del alcance de este libro. Sin embargo, si toma cursos de ciencias biológicas, aprenderá mucho al respecto.

IMAGINE

En una disolución acuosa en pH 7, ¿el ADN está cargado positivamente, negativamente o es neutro?

▲ **FIGURA 24.29 Un polinucleótido.** Debido a que el azúcar en cada nucleótido es desoxirribosa, este polinucleótido es de la forma que se encuentra en el ADN.



▲ **FIGURA 24.30** **La doble hélice del ADN.**

IMAGINE

¿Cuál par de bases complementarias, AT o GC, esperaría que estén más fuertemente enlazadas?

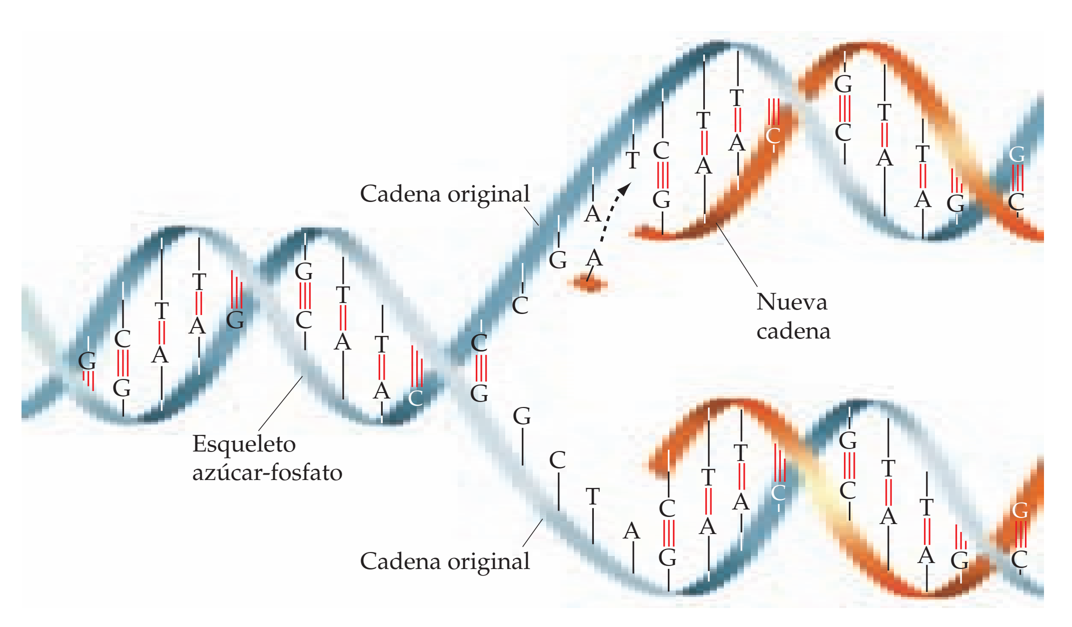
Timina — Adenina (Azúcar, Azúcar)

T═A

Citosina — Guanina (Azúcar, Azúcar)

C≡G

▲ **FIGURA 24.31** **Enlaces de hidrógeno entre las bases complementarias.**



◀ **FIGURA 24.32** **Duplicación de ADN.** La hélice doble de ADN original se desenrolla parcialmente, y nuevos nucleótidos se integran en cada cadena de forma complementaria. Los enlaces de hidrógeno ayudan a la integración de los nuevos nucleótidos con la cadena original de ADN. Cuando se unen los nuevos nucleótidos mediante reacciones de condensación resultan dos moléculas idénticas de ADN de doble hélice.

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN RESUELTO Conjunción de conceptos

El ácido pirúvico,

$$CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OH$$

Se forma en el cuerpo a partir del metabolismo de los carbohidratos. En los músculos, este se reduce a ácido láctico durante el ejercicio. La constante de disociación ácida del ácido pirúvico es 3.2×10^{-3}. ***a)*** ¿Por qué el ácido pirúvico tiene una constante de disociación ácida más grande que el ácido acético? ***b)*** ¿Esperaría que el ácido pirúvico existiera en el tejido muscular principalmente como ácido neutro o como iones disociados, suponiendo un pH de aproximadamente 7.4 y una concentración de ácido 2×10^{-4} *M*? ***c)*** ¿Qué podría decir sobre las

propiedades de solubilidad del ácido pirúvico? Explique. ***d***) ¿Cuál es la hibridación de cada átomo de carbono en el ácido pirúvico? ***e***) Suponiendo que los átomos de H son el agente reductor, escriba una ecuación química balanceada para la reducción de ácido pirúvico a ácido láctico (figura 24.14). (Aunque los átomos de H no existen como tales en los sistemas bioquímicos, los agentes reductores bioquímicos proporcionan hidrógeno para las reducciones).

SOLUCIÓN

a) La constante de disociación ácida del ácido pirúvico debería ser hasta cierto punto mayor que la del ácido acético, debido a que la función del carbonilo sobre el átomo de α-carbono es ejercer un efecto de atracción de electrones sobre el grupo ácido carboxílico. En el sistema de enlace C—O—H los electrones son desplazados del H, lo que facilita la pérdida del H como un protón. (Sección 16.10)

b) Para determinar el grado de ionización, primero se establece el equilibrio de ionización y la expresión de la constante de equilibrio. Si se utiliza HPv como el símbolo para el ácido, se tiene

$$\text{HPv} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Pv}^-$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Pv}^-]}{[\text{HPv}]} = 3.2 \times 10^{-3}$$

Sea $[\text{Pv}^-] = x$. Entonces la concentración de ácido sin disociar es $2 \times 10^{-4} - x$. La concentración de $[\text{H}^+]$ se fija en 4.0×10^{-8} (el antilogaritmo del valor del pH). Sustituyendo estos valores, resulta

$$3.2 \times 10^{-3} = \frac{[4.0 \times 10^{-8}][x]}{[2 \times 10^{-4} - x]}$$

Al despejar x se obtiene $x[3.2 \times 10^{-3} + 4.0 \times 10^{-8}] = 6.4 \times 10^{-7}$.

El segundo término entre corchetes es insignificante comparado con el primero, así que

$$x = [\text{Pv}^-] = 6.4 \times 10^{-7}/3.2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-4}\, M$$

Esta es la concentración inicial de ácido, lo que significa que en esencia todo el ácido se ha disociado. Podría haberse predicho este resultado porque el ácido está muy diluido y la constante de disociación ácida es bastante elevada.

c) El ácido pirúvico debería ser muy soluble en agua, ya que tiene grupos funcionales polares y un componente hidrocarburo pequeño. Este es miscible en agua, etanol y éter dietílico.

d) El carbono del grupo metilo tiene hibridación sp^3. El carbono que contiene al grupo carbonilo tiene hibridación sp^2 debido al enlace doble con el oxígeno. De igual forma, el carbono del ácido carboxílico tiene hibridación sp^2.

e) La ecuación química balanceada para esta reacción es

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}COOH + 2\,(H) \longrightarrow CH_3\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}COOH$$

En esencia, el grupo funcional cetónico se ha reducido a un alcohol.

ESTRATEGIAS EN QUÍMICA

¿Y AHORA QUÉ SIGUE?

Si está leyendo este recuadro es que ha llegado al final de nuestro libro. ¡Lo felicitamos por la tenacidad y dedicación que ha demostrado para llegar hasta aquí!

Como epílogo, le ofrecemos una última estrategia de estudio en forma de una pregunta: ¿Qué planea hacer con los conocimientos de química que ha adquirido hasta este punto en sus estudios? Muchos de ustedes se inscribirán en otros cursos de química como parte de su plan de estudios. Para otros, este será el último curso formal de química que tomarán. Sin importar la profesión que elija, ya sea química, ciencias biomédicas, ingeniería, humanidades o algún otro campo, esperamos que este libro haya aumentado su capacidad de apreciar la presencia de la química en el mundo que le rodea. Si presta atención, se dará cuenta de que se encuentra a diario con la química, en las etiquetas de los alimentos y los medicamentos, en las bombas de gasolina, en el equipo deportivo y hasta en los reportajes noticiosos.

También intentamos transmitirle la idea de que la química es una ciencia dinámica, ya que está en constante cambio. Los químicos investigadores sintetizan otros compuestos, desarrollan nuevas reacciones, descubren propiedades químicas antes desconocidas, encuentran novedosas aplicaciones para compuestos conocidos y perfeccionan las teorías. La comprensión de los sistemas biológicos en términos de su química subyacente se ha vuelto cada vez más importante conforme se revelan nuevos niveles de complejidad. Tal vez quiera participar en la aventura fascinante de la investigación química formando parte de un programa universitario de investigación. Considerando todas las respuestas que los químicos parecen tener, tal vez usted esté sorprendido del gran número de preguntas que aún formulan.

Por último, esperamos que haya disfrutado el estudio de este libro. Desde luego, nosotros disfrutamos expresando muchas de nuestras ideas acerca de la química. Tenemos la convicción de que la química es la ciencia central y que beneficia a todo aquel que la conoce y aprende de ella.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE DEL CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN Y SECCIÓN 24.1 Este capítulo introduce la **química orgánica**, que es el estudio de los compuestos del carbono (compuestos que comúnmente contienen enlaces carbono-carbono), y la **bioquímica**, que es el estudio de la química de los organismos vivos. En capítulos anteriores se trataron muchos aspectos de la química orgánica. El carbono forma cuatro enlaces en sus compuestos estables. Los enlaces sencillos C—C y los enlaces C—H suelen tener baja reactividad. Los enlaces que tienen una alta densidad electrónica (como enlaces múltiples o enlaces con un átomo de alta electronegatividad) tienden a ser los sitios de reactividad en un compuesto orgánico. Estos sitios de reactividad se llaman **grupos funcionales**.

SECCIÓN 24.2 Los tipos de compuestos orgánicos más sencillos son los hidrocarburos, aquellos compuestos solo de carbono e hidrógeno. Existen cuatro tipos principales de hidrocarburos: alcanos, alquenos, alquinos e hidrocarburos aromáticos. Los **alcanos** están compuestos solo por enlaces sencillos C—H y C—C. Los **alquenos** contienen uno o más enlaces dobles carbono-carbono. Los **alquinos** contienen uno o más enlaces triples de carbono-carbono. Los **hidrocarburos aromáticos** contienen arreglos cíclicos de átomos de carbono enlazados a través tanto del enlace α como del enlace β deslocalizado. Los alcanos son hidrocarburos saturados; los demás son insaturados.

Los alcanos pueden formar cadenas lineales, cadenas ramificadas y arreglos cíclicos. Los isómeros son sustancias que tienen la misma fórmula molecular, pero difieren en el arreglo de los átomos. En los **isómeros estructurales** la forma en que se enlazan los átomos cambia. Isómeros distintos tienen nombres sistemáticos diferentes. La nomenclatura de los hidrocarburos se basa en la cadena continua más larga de átomos de carbono en la estructura. Las ubicaciones de los **grupos alquilo,** que se ramifican de la cadena, se especifican mediante números a lo largo de la cadena de carbono.

Los alcanos con estructuras anulares se llaman **cicloalcanos**. Los alcanos son relativamente no reactivos. Sin embargo, experimentan combustión en aire, y su uso principal es como fuentes de energía calorífica producida mediante combustión.

SECCIÓN 24.3 Los nombres de los alquenos y de los alquinos se basan en la cadena continua más larga de átomos de carbono que contiene el enlace múltiple, y la ubicación del enlace múltiple está especificada mediante un prefijo numérico. Los alquenos presentan no solo isomería estructural, sino también isomería geométrica (*cis-trans*). En los **isómeros geométricos** los enlaces son los mismos, pero las moléculas tienen geometrías diferentes. La isomería geométrica es posible en los alquenos porque la rotación en torno al enlace doble C═C está restringida.

Los alquenos y los alquinos experimentan **reacciones de adición** con facilidad en enlaces múltiples carbono-carbono. Las adiciones de ácidos, como el HBr, se llevan a cabo a través de un paso que determina la velocidad y en el cual se transfiere un protón a uno de los átomos de carbono del alqueno o el alquino. Las reacciones de adición son difíciles de realizar con hidrocarburos aromáticos, pero las **reacciones de sustitución** se realizan con facilidad en presencia de un catalizador.

SECCIÓN 24.4 La química de los compuestos orgánicos está dominada por la naturaleza de sus grupos funcionales. Los grupos funcionales que aquí se consideran son

R—O—H
Alcohol

R—C(═O)—H
Aldehído

>C═C<
Alqueno

—C≡C—
Alquino

R—C(═O)—N<
Amida

R—N(—R′ (o H))—R″ (o H)
Amina

R—C(═O)—O—H
Ácido carboxílico

R—C(═O)—O—R′
Éster

R—O—R′
Éter

R—C(═O)—R′
Cetona

R, R′ y R″ representan grupos de hidrocarburos, por ejemplo, metilo (CH_3) o fenilo (C_6H_5).

Los **alcoholes** son derivados de los hidrocarburos que contienen uno o más grupos OH. Los **éteres** se forman mediante una reacción de condensación de dos moléculas de alcohol. Diversos grupos funcionales contienen al **grupo carbonilo** (C═O), como los **aldehídos**, **cetonas**, **ácidos carboxílicos**, **ésteres** y **amidas**. Los aldehídos y las cetonas se producen mediante la oxidación de ciertos alcoholes. La oxidación adicional de los aldehídos produce ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos pueden formar ésteres mediante la reacción de condensación con alcoholes, o bien, formar amidas mediante la reacción de condensación con las aminas. Los ésteres experimentan **hidrólisis** (**saponificación**) en presencia de bases fuertes.

SECCIÓN 24.5 Las moléculas que tienen imágenes especulares que no se superponen se conocen como **quirales**. Las dos formas de una molécula quiral que no se superponen se llaman *enantiómeros*. En los compuestos de carbono se forma un centro quiral cuando los cuatro grupos enlazados a un átomo de carbono central son diferentes, como en el 2-bromobutano. Muchas de las moléculas presentes en los sistemas vivos, como los aminoácidos, son quirales y existen en la naturaleza solo en una forma enantiomérica. Muchos medicamentos de gran importancia para el ser humano son quirales y los enantiómeros pueden producir efectos bioquímicos muy diferentes. Por esta razón, la síntesis solo de los isómeros eficaces de los medicamentos quirales se ha vuelto de alta prioridad.

SECCIONES 24.6 Y 24.7 Muchas de las moléculas que son esenciales para la vida son polímeros naturales grandes que se encuentran construidos a partir de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. En este capítulo se consideraron tres de estos **biopolímeros**: las proteínas, los polisacáridos (carbohidratos), y los ácidos nucleicos.

Las **proteínas** son polímeros de **aminoácidos** y son los materiales estructurales principales en los sistemas animales. Todas las proteínas presentes en la naturaleza están formadas por 22 aminoácidos, aunque solo 20 son comunes. Los aminoácidos están enlazados mediante **enlaces peptídicos**. Un **polipéptido** es un polímero formado por el enlace de muchos aminoácidos mediante enlaces péptidos.

Los aminoácidos son sustancias quirales. Por lo general, solo uno de los enantiómeros es biológicamente activo. La estructura de la proteína se determina mediante la secuencia de aminoácidos en la cadena (su **estructura primaria**), el enrollamiento o estiramiento de la cadena (su **estructura secundaria**) y la forma general de la molécula completa (su **estructura terciaria**). Dos estructuras secundarias importantes son la **hélice α** y la **hoja β**. El proceso mediante el cual una proteína adquiere su estructura terciaria biológicamente activa se llama **plegamiento**. Algunas veces varias proteínas se juntan para formar una **estructura cuaternaria**.

SECCIONES 24.8 Y 24.9 Los **carbohidratos**, que son las cetonas y los aldehídos polihidroxilados, son los componentes estructurales principales de las plantas y una fuente de energía tanto en las plantas como en los animales. La **glucosa** o azúcar simple es el **monosacárido** más común. Dos monosacáridos se pueden enlazar por medio de una reacción de condensación para formar un **disacárido**. Los **polisacáridos** son carbohidratos complejos formados por muchas unidades monosacáridas

unidas entre sí. Los tres polisacáridos más importantes son el **almidón**, que se encuentra en las plantas; el **glucógeno**, constituyente en los mamíferos; y la **celulosa**, que también se encuentra en las plantas.

Los **lípidos** son compuestos derivados del glicerol y de los ácidos grasos e incluyen grasas y **fosfolípidos**. Los ácidos grasos pueden ser *saturados*, *insaturados*, *cis* o *trans*, dependiendo de sus fórmulas y estructuras químicas.

SECCIÓN 24.10 Los **ácidos nucleicos** son biopolímeros que portan la información genética necesaria para la reproducción celular; también controlan el desarrollo celular a través del control de la síntesis de las proteínas. Las unidades básicas estructurales de estos biopolímeros son los **nucleótidos**. Existen dos tipos de ácidos nucleicos, el **ácido ribonucleico (ARN)** y el **ácido desoxirribonucleico (ADN)**. Estas sustancias constan de un esqueleto polimérico de grupos alternados de fosfatos y azúcar ribosa o desoxirribosa, con bases orgánicas enlazadas a las moléculas de azúcar. El polímero de ADN es una hélice de doble cadena (**hélice doble**) unida mediante un enlace de hidrógeno entre dos bases orgánicas situadas una frente a la otra en las dos cadenas. El enlace de hidrógeno entre los pares de bases específicas es la clave para la duplicación genética y la síntesis de las proteínas.

HABILIDADES CLAVE

- Distinguir entre alcanos, alquenos, alquinos e hidrocarburos aromáticos. (Sección 24.2)
- Dibujar las estructuras de los hidrocarburos de acuerdo con sus nombres y escribir los nombres de los hidrocarburos de acuerdo con sus estructuras. (Secciones 24.2 y 24.3)
- Distinguir entre las reacciones de adición y las reacciones de sustitución. (Sección 24.3)
- Conocer las estructuras de los grupos funcionales: alqueno, alquino, alcohol, carbonilo, éter, aldehído, cetona, ácido carboxílico, amina, amida. (Sección 24.4)
- Comprender qué hace a un compuesto quiral y reconocer una sustancia quiral. (Sección 24.5)
- Reconocer los aminoácidos y comprender de qué manera forman péptidos y proteínas mediante la formación de enlace amida. (Sección 24.7)
- Comprender las diferencias entre las estructuras primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria de las proteínas. (Sección 24.7)
- Ser capaz de explicar la diferencia entre los péptidos de hélice α y hoja β y las estructuras de las proteínas. (Sección 24.7)
- Comprender la diferencia entre las estructuras del almidón y la celulosa. (Sección 24.8)
- Clasificar las moléculas como sacáridos o lípidos de acuerdo con sus estructuras. (Secciones 24.8 y 24.9)
- Comprender la diferencia entre una grasa saturada y una insaturada. (Sección 24.9)
- Comprender la estructura de los ácidos nucleicos y el papel que desempeñan las bases complementarias en la duplicación del ADN. (Sección 24.10)

EJERCICIOS

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

24.1 Todas las estructuras que se muestran tienen la fórmula molecular C_8H_{18}. ¿Cuáles estructuras son la misma molécula? (*Sugerencia:* Una manera de responder esta pregunta es determinar el nombre químico de cada estructura). [Sección 24.2]

a) $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ (estructura: $CH_3CCH_2CHCH_3$ con CH_3 arriba y CH_3 abajo en el segundo carbono, y CH_3 abajo en el CH)

b) $CH_3CHCHCH_2$ con CH_3 sobre el segundo y tercer carbono; CH_2—CH_3 debajo del tercer carbono

c) $CH_3CHCHCH_3$ con CH_3 sobre el segundo carbono; debajo del tercer carbono $CHCH_3$—CH_3

d) $CH_3CHCHCH_3$ con CH_3CHCH_3 sobre el tercer carbono y CH_3 debajo del segundo carbono

24.2 ¿Cuál de las siguientes moléculas es insaturada? [Sección 24.3]

a) $CH_3CH_2CH_2CH_3$

b) ciclopentano: CH_2-CH_2, CH_2, CH_2, CH_2 (anillo de cinco miembros)

c) $CH_3C(=O)-OH$

d) $CH_3CH=CHCH_3$

24.3 ¿Cuál de las siguientes moléculas experimentará una reacción de adición con más facilidad? [Sección 24.3]

a) naftaleno (dos anillos aromáticos fusionados)

b) $CH_3CH_2C(=O)-OH$

c) anillo: $CH=CH$, CH_2, CH_2, CH_2-CH_2

d) $CH_3CH(NH_2)C(=O)-OH$

24.4 ¿Cuál de los siguientes compuestos espera usted que tenga el punto de ebullición más alto? Explique. [Sección 24.4]

a) $CH_3CH(=O)$ *b)* CH_3CH_2OH *c)* $CH_3C\equiv CH$ *d)* $HC(=O)OCH_3$

24.5 ¿Cuál de los siguientes compuestos puede ser uno de los miembros de un par de isómeros? En cada caso donde la isomería sea posible, identifique el tipo o tipos de isomería presente. [Secciones 24.2 y 24.4]

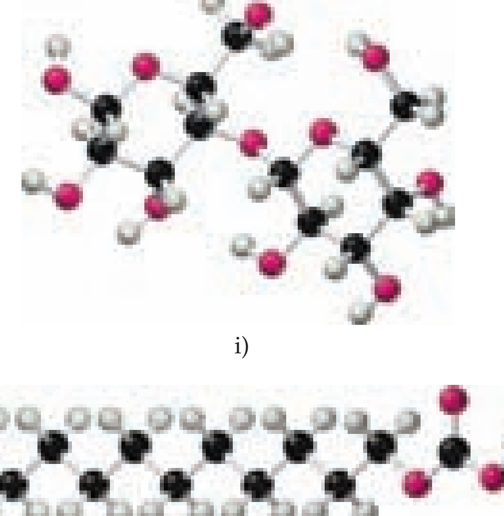
a) $CH_3CH(CH_3)CH(NH_3^+)C(=O)-O^-$

b) Ácido benzoico con Cl en posición meta: $C_6H_4Cl-C(=O)-OH$

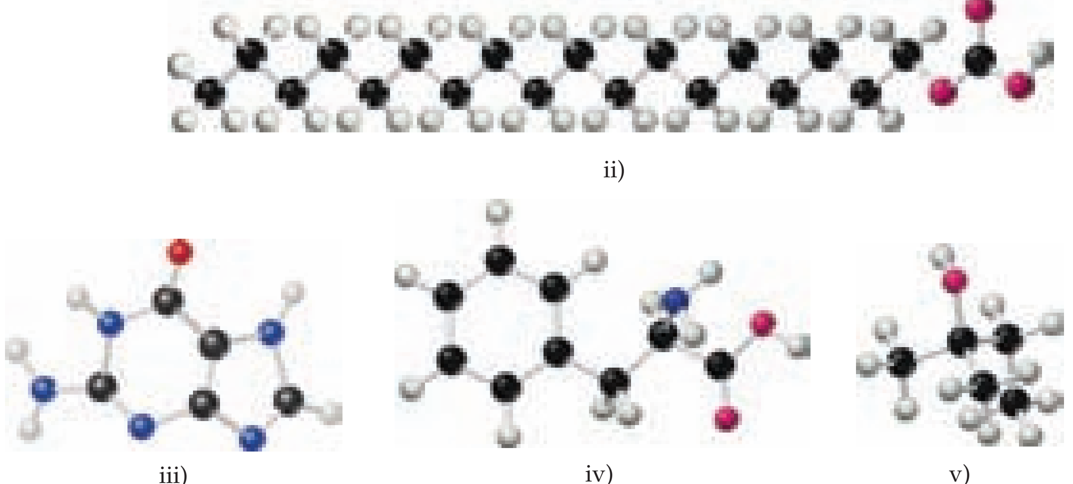
c) $CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$

d) $CH_3CH_2CH_3$

24.6 A partir del análisis de los modelos moleculares i a v, elija la sustancia que ***a***) se puede hidrolizar para formar una disolución que contenga glucosa, ***b***) es capaz de formar un zwitterión, ***c***) es una de las cuatro bases presente en el ADN, ***d***) reacciona con un ácido para formar un éster, ***e***) es un lípido. [Secciones 24.6-24.10]



i)



ii)

iii) iv) v)

INTRODUCCIÓN A LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS; HIDROCARBUROS (secciones 24.1 y 24.2)

24.7 ¿Cuáles son los orbitales híbridos característicos utilizados por ***a***) el carbono en un alcano, ***b***) el carbono en un enlace doble en un alqueno, ***c***) el carbono en el anillo de benceno, ***d***) el carbono en un enlace triple en un alquino?

24.8 ¿Cuáles son los ángulos de enlace aproximados ***a***) en torno al carbono en un alcano, ***b***) en torno a un átomo de carbono de enlace doble en un alqueno, ***c***) en torno a un átomo de carbono de enlace triple en un alquino?

24.9 Prediga los valores ideales para los ángulos de enlace en torno de cada átomo de carbono en la siguiente molécula. Indique la hibridación de los orbitales para cada carbono.

$$CH_3CCCH_2COOH$$

24.10 Identifique cada uno de los átomos de carbono en la estructura que se muestra y que presenta las siguientes hibridaciones: ***a***) sp^3, ***b***) sp, ***c***) sp^2.

$$N{\equiv}C-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CHOH-C(H){=}O$$

24.11 ¿Se consideran moléculas orgánicas el monóxido de carbono y el amoniaco? ¿Por qué?

24.12 Los compuestos orgánicos que contienen enlaces C—O y C—Cl son más reactivos que los hidrocarburos alcanos simples. Considerando los valores comparativos de las entalpías de enlace de C—H, C—C, C—O y C—Cl (tabla 8.4), ¿por qué sucede esto?

24.13 ***a***) ¿Cuál es la diferencia entre un alcano de cadena lineal y un alcano de cadena ramificada? ***b***) ¿Cuál es la diferencia entre un grupo alcano y uno alquilo?

24.14 ¿Cuáles características estructurales ayudan a identificar un compuesto como ***a***) un alcano, ***b***) un cicloalcano, ***c***) un alqueno, ***d***) un alquino, ***e***) un hidrocarburo saturado, ***f***) un hidrocarburo aromático?

24.15 Dé el nombre o la fórmula estructural condensada, según lo que resulte más apropiado:

a) H—C(CH₃)(H)—C(H)(H)—C(H)(H)—C(H)(CH₃)—C(H)(H)—H

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CCH_2CHCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\ | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2\ \ CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

b) (estructura anterior)

c) 2-metilheptano
d) 4-etil-2,3-dimetiloctano
e) 1,2-dimetilciclohexano

24.16 Escriba el nombre o la fórmula estructural condensada, según lo que resulte más apropiado:

a)
$$\begin{array}{l} \quad CH_3CH_2\ \ CH_2CH_3 \\ \qquad\quad |\qquad\quad | \\ CH_3CCH_2CH \\ \qquad\quad |\qquad\quad | \\ \qquad\ CH_3\ \ \ CH_3 \end{array}$$

b)
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ CH_3CH_2CH_2CCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\quad CH_3CHCH_2CH_3 \end{array}$$

c) 2, 5, 6-trimetilnonano
d) 3-propil-4,5-metildecano
e) 1-etil-3-metilciclohexano

24.17 Indique el nombre o la fórmula estructural condensada, según convenga:

a)
$$\begin{array}{l} CH_3CHCH_3 \\ \qquad | \\ \qquad CHCH_2CH_2CH_2CH_3 \\ \qquad | \\ \qquad CH_3 \end{array}$$

b) 2,2-dimetilpentano
c) 4-etil-1,1-dimetilciclohexano
d) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2C(CH_3)_3$
e) $CH_3CH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_3$

24.18 Dé el nombre o la fórmula estructural condensada, según lo que resulte más apropiado:
a) 3-fenilpentano
b) 2,3-dimetilhexano
c) 2-etil-2-metilheptano
d) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$
e) (ciclobutano)—CH_3

24.19 ¿Cuál es el índice de octano de una mezcla de 35% de heptano y 65% de isooctano?

24.20 Describa dos maneras en las cuales se puede incrementar el índice de octano de una gasolina formada por alcanos.

ALQUENOS, ALQUINOS E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS (sección 24.3)

24.21 *a*) ¿Por qué se dice que los alcanos están saturados? *b*) ¿El C_4H_6 es un hidrocarburo saturado? ¿Por qué?

24.22 *a*) ¿El compuesto $CH_3CH{=}CH_2$ es saturado o insaturado? Explique. *b*) ¿Qué está equivocado en la fórmula $CH_3CH_2CH{=}CH_3$?

24.23 Escriba la fórmula molecular de un hidrocarburo que contiene cinco átomos de carbono que sea *a*) un alcano, *b*) un cicloalcano, *c*) un alqueno, *d*) un alquino. ¿Cuáles son hidrocarburos saturados y cuáles son insaturados?

24.24 Escriba la fórmula molecular de un cicloalcano, un cicloalqueno, un alquino lineal y un hidrocarburo aromático que contiene en cada caso seis átomos de carbono. ¿Cuáles son los hidrocarburos saturados y cuáles son los insaturados?

24.25 Las enediynas son una clase de compuestos que incluyen algunos medicamentos antibióticos. Dibuje la estructura de un fragmento de "enediyna" que contiene seis carbonos en una fila. (*Sugerencia:* Recuerde que "di" significa "dos").

24.26 Escriba la fórmula general de un cicloalqueno cualquiera, es decir, un hidrocarburo cíclico con un enlace doble.

24.27 Escriba las fórmulas estructurales condensadas para todos los alquenos y alquinos que considere que tengan la fórmula molecular C_6H_{10}.

24.28 Dibuje todos los posibles isómeros estructurales no cíclicos del C_5H_{10}. Escriba el nombre de cada compuesto.

24.29 Nombre o escriba la fórmula estructural condensada para los siguientes compuestos:

a) *trans*-2-penteno
b) 2,5-dimetil-4-octeno

c)
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3CH_2\diagdown\qquad\diagup CH_2CHCH_2CH_3 \\ \qquad\qquad C{=}C \\ \qquad H\diagup\qquad\diagdown H \end{array}$$

d) Br (anillo de benceno) Br (para-dibromobenceno: Br arriba, Br abajo)

e)
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad CH_2CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ HC{\equiv}CCH_2CCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

24.30 Nombre o escriba la fórmula estructural condensada para los siguientes compuestos:
a) 4-metil-2-penteno
b) *cis*-2,5-dimetil-3-hexeno
c) orto-dimetilbenceno
d) $HC{\equiv}CCH_2CH_3$
e) *trans*-$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_3$

24.31 ¿Por qué es posible la isomería geométrica para los alquenos, pero no para los alcanos y los alquinos?

24.32 Dibuje todos los isómeros geométricos y estructurales del buteno y escriba sus nombres.

24.33 Indique si cada una de las siguientes moléculas es capaz de presentar isomería geométrica (cis-trans). Para aquellas que sí, dibuje las estructuras: *a*) 1,1-dicloro-1-buteno, *b*) 2,4-dicloro-2-buteno, *c*) 1,4-dicloro-benceno, *d*) 4,5-dimetil-2-pentino.

24.34 Dibuje todos los isómeros geométricos distintos del 2,4-hexadieno.

24.35 *a*) ¿Cuál es la diferencia entre una reacción de sustitución y una reacción de adición? ¿Cuál de ellas se observa por lo general con los alquenos y cuál con los hidrocarburos aromáticos? *b*) Utilizando las fórmulas estructurales condensadas, escriba las ecuaciones balanceadas para la reacción de adición del

2-penteno con Br_2 y escriba el nombre del compuesto que resulta. ***c***) Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de sustitución del Cl_2 con benceno para formar *para*-diclorobenceno en presencia de $FeCl_3$ como catalizador.

24.36 Utilizando fórmulas estructurales condensadas, escriba una ecuación química balanceada para cada una de las siguientes reacciones: ***a***) hidrogenación de ciclohexeno; ***b***) adición de H_2O al *trans*-2-penteno utilizando H_2SO_4 como catalizador (dos productos); ***c***) reacción de 2-cloropropano con benceno en presencia de $AlCl_3$.

24.37 ***a***) Cuando se trata al ciclopropano con HI, se forma 1-yodopropano. No ocurre una reacción similar con el ciclopentano o el ciclohexano. ¿Cómo explica la reactividad del ciclopropano? ***b***) Sugiera un método para preparar etilbenceno, comenzando con el benceno y el etileno como únicos reactivos orgánicos.

24.38 ***a***) Una prueba de la presencia de un alqueno es la adición de una pequeña cantidad de bromo, un líquido café rojizo y observar la desaparición de dicho color. Esta prueba no funciona para detectar la presencia de un hidrocarburo aromático. Explique. ***b***) Escriba una serie de reacciones que den como resultado *para*-bromoetilbenceno, comenzando con benceno y usando otros reactivos necesarios. ¿Qué productos isoméricos adicionales se podrían formar?

24.39 La ley de la velocidad para la adición de Br_2 a un alqueno es de primer orden en Br_2 y de primer orden en el alqueno. ¿Prueba este hecho que el mecanismo de adición del Br_2 al alqueno procede de la misma manera que para la adicción de HBr? Explique.

24.40 Describa al intermediario que podría formarse en la adición de un halogenuro de hidrógeno a un alqueno, usando al ciclohexeno como el alqueno en su descripción.

24.41 El calor de combustión molar del ciclopropano gaseoso es –2089 kJ/mol; el del ciclopentano gaseoso es –3317 kJ/mol. Calcule el calor de combustión por grupo CH_2 en los dos casos y explique las diferencias.

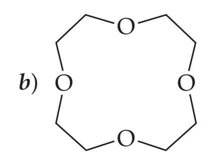
24.42 El calor de combustión del decahidronaftaleno ($C_{10}H_{18}$) es –6286 kJ/mol. El calor de combustión del naftaleno ($C_{10}H_8$) es –5157 kJ/mol [en ambos casos $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ son los productos]. Empleando estos datos y los del apéndice C, calcule el calor de hidrogenación del naftaleno. ¿Este valor da alguna evidencia del carácter aromático del naftaleno?

GRUPOS FUNCIONALES Y QUIRALIDAD (secciones 24.4 y 24.5)

24.43 Identifique los grupos funcionales en cada uno de los siguientes compuestos:

a) $H_3C—CH_2—OH$

c) $H_3C—N(H)—CH_2CH{=}CH_2$

b) 

d) (ciclopentadienona)

e) $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$

f) $CH_3C{\equiv}CCH_2COOH$

24.44 Identifique los grupos funcionales en cada uno de los siguientes compuestos:

a) $H_3C—C(=O)—O—CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

b) (anillo bencénico con Cl y OH)

c) $H_3C—C(=O)—N(H)—CH_2CH_2CH_2CH_3$

d) H—C—C—C—C—C—C—H (cadena de seis carbonos con H)

e) (aldehído insaturado, =O)

f) $CH_3CH_2CH_2CH_2—C(=O)—CH_2CH_2CH_2CH_3$

24.45 Escriba la fórmula estructural para ***a***) un aldehído que es isómero de la acetona, ***b***) un éter que es isómero del 1-propanol.

24.46 ***a***) Escriba la fórmula empírica y la fórmula estructural para un éter cíclico que contiene cuatro átomos de carbono en el anillo. ***b***) Escriba la fórmula estructural para un compuesto de cadena lineal que es un isómero estructural de su respuesta en el inciso *a*).

24.47 El nombre que la IUPAC da a un ácido carboxílico se basa en el nombre del hidrocarburo con el mismo número de átomos de carbono. Se agrega la terminación *-ico*, como en el ácido etanoico, que es el nombre que da la IUPAC para el ácido acético. Dibuje la estructura de los siguientes ácidos: ***a***) ácido metanoico, ***b***) ácido pentanoico, ***c***) ácido 2-cloro-3-metildecanoico.

24.48 Los aldehídos y las cetonas se pueden nombrar de manera sistemática mediante el conteo de átomos de carbono (que incluye el carbono del carbonilo) que contienen. El nombre del aldehído o la cetona se basa en el hidrocarburo con el mismo número de átomos de carbono. Se agega la terminación *–al* adecuada para el aldehído u *-ona* para la cetona. Dibuje las fórmulas estructurales para los siguientes aldehídos o cetonas: ***a***) propanal, ***b***) 2-pentanona, ***c***) 3-metil-2-butanona, ***d***) 2-metilbutanal.

24.49 Dibuje la estructura condensada de los compuestos formados por reacciones de condensación entre ***a***) ácido benzoico y etanol, ***b***) ácido etanoico y metilamina, ***c***) ácido acético y fenol. Escriba el nombre del compuesto en cada caso.

24.50 Dibuje las estructuras condensadas de los compuestos formados a partir de ***a***) ácido butanoico y metanol, ***b***) ácido benzoico y 2-propanol, ***c***) ácido propanoico y dimetilamina. Escriba el nombre del compuesto en cada caso.

24.51 Escriba una ecuación química balanceada para la saponificación mediante las fórmulas estructurales condensadas (hidrólisis básica) de ***a***) propionato de metilo, ***b***) acetato de fenilo.

24.52 Escriba una ecuación química balanceada mediante fórmulas estructurales condensadas para ***a***) la formación del propionato de metilo a partir del ácido y el alcohol apropiados, ***b***) la saponificación (hidrólisis básica) del benzoato de metilo.

24.53 ¿Esperaría que el ácido acético puro sea una sustancia enlazada fuertemente por puentes de hidrógeno? ¿De qué manera los puntos de fusión y ebullición de la sustancia (16.7 °C y 118 °C) respaldan su respuesta?

24.54 El anhidrido acético se forma a partir de ácido acético en una reacción de condensación, que tiene que ver con la eliminación de una molécula de agua de entre dos moléculas de ácido acético. Escriba la ecuación química para este proceso y muestre la estructura del anhidrido acético.

24.55 Escriba la fórmula estructural condensada para cada uno de los siguientes compuestos: ***a***) 2-pentanol, ***b***) 1,2-propanodiol, ***c***) acetato de etilo, ***d***) difenilcetona, ***e***) metiletiléter.

24.56 Escriba la fórmula estructural condensada para cada uno de los siguientes compuestos: ***a***) 2-etil-1-hexanol, ***b***) metilfenilcetona, ***c***) ácido *para*-bromobenzoico, ***d***) éter etil butilo, ***e***) *N*,*N*-dimetilbenzamida.

24.57 Escriba la estructura para el 2-bromo-2-cloro-3-metilpentano e indique cualquier carbono(s) quiral(es) en la molécula.

24.58 ¿El 3-cloro-3-metilhexano tiene isómeros ópticos? ¿Por qué?

PROTEÍNAS (sección 24.7)

24.59 ***a***) ¿Qué es un α-aminoácido? ***b***) ¿Cómo reaccionan los aminoácidos para formar proteínas? ***c***) Dibuje el enlace que une a los aminoácidos entre sí en las proteínas. ¿Cómo se llama este enlace?

24.60 ¿Qué propiedades de las cadenas laterales (grupos R) de los aminoácidos son importantes para afectar el comportamiento bioquímico general de los aminoácidos? Escriba ejemplos para ilustrar su respuesta.

24.61 Dibuje los dos dipéptidos posibles formados por las reacciones de condensación entre la leucina y el triptófano.

24.62 Escriba una ecuación química para la formación de metionilglicina a partir de sus aminoácidos constituyentes.

24.63 ***a***) Dibuje la estructura condensada del tripéptido Gly-Gly-His, ***b***) ¿Cuántos tripéptidos diferentes se pueden formar a partir de los aminoácidos glicina e histidina? Escriba la abreviatura de cada uno de estos tripéptidos, utilizando el código de tres letras para los aminoácidos.

24.64 ***a***) ¿Cuáles aminoácidos se obtienen mediante la hidrólisis del siguiente tripéptido?

$$\mathrm{H_2N\underset{\underset{(CH_3)_2CH}{|}}{C}H\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH\underset{\underset{H_2COH}{|}}{C}H\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH\underset{\underset{H_2CCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}OH}{|}}{C}H\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH}$$

b) ¿Cuántos tripéptidos diferentes se pueden formar mediante la glicina, serina y ácido glutámico? Escriba la abreviatura para cada uno estos tripéptidos empleando el código de tres letras para los aminoácidos.

24.65 ***a***) Describa las estructuras primaria, secundaria y terciaria de las proteínas. ***b***) Las *estructuras cuaternarias* de las proteínas se originan si dos o más polipéptidos más pequeños o proteínas se asocian entre sí para formar una estructura proteínica general más grande. La asociación se debe al mismo enlace por puente de hidrógeno, electroestática y fuerzas de dispersión que ya se han visto. La hemoglobina, la proteína que se utiliza para transportar las moléculas de oxígeno en la sangre, es un ejemplo de una proteína que tiene una estructura cuaternaria. La hemoglobina es un tetrámero; está hecho de cuatro polipéptidos más pequeños, dos "alfas" y dos "betas". (Estos nombres no implican nada respecto al número de hélices alfa u hojas beta en los polipéptidos individuales). ¿Qué tipo de experimentos daría fuerte evidencia de que la hemoglobina existe como un tetrámero y no como una enorme cadena polipeptídica? Es probable que tenga que revisar bibliografía química para indagar las técnicas que los químicos y los bioquímicos utilizan para tomar estas decisiones.

24.66 ¿Cuál es la diferencia entre las estructuras secundarias hélice α y hoja β en las proteínas?

CARBOHIDRATOS Y LÍPIDOS (secciones 24.8 y 24.9)

24.67 En sus propias palabras defina los siguientes términos: ***a***) carbohidrato, ***b***) monosacárido, ***c***) disacárido, ***d***) polisacárido.

24.68 ¿Cuál es la diferencia entre la glucosa α y la glucosa β? Muestre la condensación de dos moléculas de glucosa para formar un disacárido con un enlace α y con un enlace β.

24.69 ¿Cuál es la fórmula empírica de la celulosa? ¿Cuál es la unidad que forma la base del polímero de la celulosa? ¿Qué forma de enlace une a estas unidades monoméricas?

24.70 ¿Cuál es la fórmula empírica del glucógeno? ¿Cuál es la unidad que forma la base del polímero de glucógeno? ¿Qué forma de enlace une a estas unidades monoméricas?

24.71 La fórmula estructural para la forma lineal de la D-manosa es la siguiente:

$$\begin{array}{rcl} & \mathrm{O} & \\ & \| & \\ & \mathrm{CH} & \\ & | & \\ \mathrm{HO}- & \mathrm{C} & -\mathrm{H} \\ & | & \\ \mathrm{HO}- & \mathrm{C} & -\mathrm{H} \\ & | & \\ \mathrm{H}- & \mathrm{C} & -\mathrm{OH} \\ & | & \\ \mathrm{H}- & \mathrm{C} & -\mathrm{OH} \\ & | & \\ & \mathrm{CH_2OH} & \end{array}$$

a) ¿Cuántos carbonos quirales están presentes en la molécula? ***b***) Dibuje la forma de la estructura del anillo de seis miembros de este azúcar.

24.72 La fórmula estructural de la forma lineal de la galactosa es:

$$\begin{array}{rcl} & \mathrm{O} & \\ & \| & \\ & \mathrm{CH} & \\ & | & \\ \mathrm{H}- & \mathrm{C} & -\mathrm{OH} \\ & | & \\ \mathrm{HO}- & \mathrm{C} & -\mathrm{H} \\ & | & \\ \mathrm{HO}- & \mathrm{C} & -\mathrm{H} \\ & | & \\ \mathrm{H}- & \mathrm{C} & -\mathrm{OH} \\ & | & \\ & \mathrm{CH_2OH} & \end{array}$$

a) ¿Cuántos carbonos quirales están presentes en la molécula? ***b***) Dibuje la estructura del anillo de seis miembros de este azúcar.

24.73 Describa las estructuras químicas de los lípidos y de los fosfolípidos. ¿Por qué los fosfolípidos pueden formar una bicapa en el agua?

24.74 Mediante los datos de la tabla 8.4 sobre las entalpías de enlace, muestre que cuantos más enlaces C—H tenga una molécula en comparación con el número de enlaces C—O y O—H, más energía podrá almacenar.

ÁCIDOS NUCLEICOS (sección 24.10)

24.75 La adenina y la guanina son miembros de una clase de moléculas conocidas como *purinas*; tienen dos anillos en su estructura. Por otro lado, la timina y la citosina son *pirimidinas* y tienen solamente un anillo en su estructura. Prediga cuáles tienen las mayores fuerzas de dispersión en una disolución acuosa, las purinas o las pirimidinas.

24.76 Un nucleósido consta de una base orgánica del tipo que se muestra en la sección 24.10, enlazado a la ribosa o a la desoxirribosa. Dibuje la estructura de la desoxiguanosina, formada a partir de la guanina y la desoxirribosa.

24.77 Tal como con los aminoácidos en una proteína se listan en orden desde el extremo del amino al extremo del ácido carboxílico (la *secuencia de la proteína*), las bases en los ácidos nucleicos se listan en orden de 5′ a 3′, donde los números hacen referencia a la posición de los carbonos en los azúcares (aquí se muestran para la desoxirribosa):

La base está enlazada al azúcar en el carbono 1′. El extremo 5′ de la secuencia del ADN es un fosfato de un grupo OH, y el extremo 3′ ede la secuencia de ADN es el grupo OH. ¿Cuál es la secuencia de ADN para la molécula que aquí se muestra?

24.78 Cuando se analizan muestras de ADN de doble cadena, la cantidad de adenina presente es igual a la de la timina. De igual forma, la cantidad de guanina es igual a la de la citosina. Explique la importancia de estas observaciones.

24.79 Imagine una cadena de ADN sencilla que contiene una sección con la siguiente secuencia de bases: 5′-GCATTGGC-3′ ¿Cuál es la secuencia de bases de la cadena complementaria? (Las dos cadenas de ADN se unirán de manera *antiparalela*; es decir, 5′-TAG-3′ se enlazará a 3′-ATC-5′).

24.80 Explique las diferencias químicas entre ADN y ARN.

EJERCICIOS ADICIONALES

24.81 Dibuje las fórmulas estructurales condensadas para dos moléculas diferentes con la fórmula C_3H_4O.

24.82 ¿Cuántos isómeros estructurales existen para una cadena lineal de carbonos de cinco miembros con un enlace doble? ¿Y para una cadena lineal de carbonos de seis miembros con dos enlaces dobles?

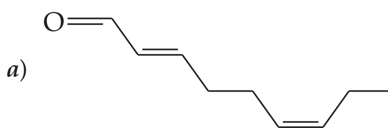
24.83 Escriba las fórmulas estructurales condensadas para los isómeros cis y trans del 2-penteno. ¿El ciclopenteno puede presentar isomería cis-trans? Explique su respuesta.

24.84 Si una molécula es un “eno-ona”, ¿qué grupos funcionales debe tener?

24.85 Escriba las fórmulas estructurales para todos alcoholes que considere que tenga la fórmula empírica C_3H_6O.

24.86 Identifique cada uno de los grupos funcionales en estas moléculas:

a)



(Responsable del olor de los pepinos)

b)

(Quinina: un medicamento contra la malaria)

c)

(Índigo: un tinte azul)

d)

(Acetaminofeno: aka Tylenol)

24.87 Escriba una fórmula estructural condensada para cada uno de los siguientes: ***a***) un ácido con la fórmula $C_4H_8O_2$, ***b***) una cetona cíclica con la fórmula C_5H_8O, ***c***) un compuesto dihidroxilado con la fórmula $C_3H_8O_2$, ***d***) un éster cíclico con fórmula $C_5H_8O_2$.

24.88 Aunque tanto los ácidos carboxílicos como los alcoholes contienen un grupo —OH, uno es ácido en agua y el otro no lo es. Explique la diferencia.

[24.89] El indol tiene un olor bastante desagradable en altas concentraciones, pero tiene un olor floral placentero cuando se encuentra muy diluido. Su estructura es:

La molécula es plana y el nitrógeno es una base muy débil, con $K_b = 2 \times 10^{-12}$. Explique cómo esta información indica que la molécula de indol es aromática.

24.90 Localice los átomos quirales de carbono, si los hay, en cada molécula:

a) $HOCH_2CH_2C(=O)CH_2OH$ (estructura: $HOCH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2OH$)

b) $HOCH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}H}\underset{O}{\underset{\|}{C}}CH_2OH$

c) $HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{NH_2}{\underset{|}{C}H}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}C_2H_5$

24.91 ¿Cuál de los siguientes péptidos tiene una carga neta positiva cuando pH = 7? ***a***) Gly-Ser-Lys, ***b***) Pro-Leu-Ile, ***c***) Phe-Tyr-Asp.

24.92 El glutatión es un tripéptido que se encuentra en la mayor parte de las células vivas. La hidrólisis parcial produce Cys-Gly y Glu-Cys. ¿Qué estructuras son posibles para el glutatión?

24.93 Los monosacáridos se clasifican en términos del número de átomos de carbono (las pentosas tienen cinco carbonos y las hexosas tienen seis), y también se clasifican en función de si contienen un aldehído (prefijo *aldo*-, como en la aldopentosa) o el grupo de las cetonas (prefijo *ceto*-, como en la cetopentosa). Clasifique la glucosa y la fructosa de esta manera.

24.94 ¿Puede una cadena de ADN enlazarse a una cadena de ARN complementario? Explique.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

24.95 Explique por qué el punto de ebullición del etanol (78 °C) es mucho más alto que el de su isómero, éter dimetílico (–25 °C) y por qué el punto de ebullición del CH_2F_2 (–52 °C) está mucho más arriba que el del CH_4(–128 °C).

[24.96] En un análisis elemental se descubre que un compuesto orgánico desconocido contiene 68.1% de carbono, 13.7% de hidrógeno y 18.2% de oxígeno en masa. Es ligeramente soluble en agua. Una oxidación cuidadosa lo convierte en un compuesto que se comporta químicamente como una cetona y contiene 69.7% de carbono, 11.7% de hidrógeno y 18.6% de oxígeno en masa. Indique dos o más estructuras razonables para el compuesto desconocido.

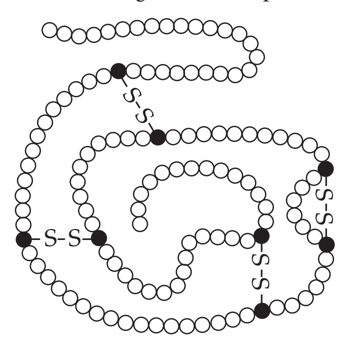
24.97 Se analiza un compuesto orgánico y se encuentra que contiene 66.7% de carbono, 11.2% de hidrógeno y 22.1% de oxígeno en masa. El compuesto hierve a 79.6 °C. A 100 °C y 0.970 atm, el vapor tiene una densidad de 2.28 g/L. El compuesto tiene un grupo carbonilo y no se puede oxidar a un ácido carboxílico. Proponga una estructura para el compuesto.

[24.98] Se encuentra que una sustancia desconocida solo contiene carbono e hidrógeno. Es un líquido que hierve a 49 °C a una presión de 1 atm. En el análisis se encuentra que contiene 85.7% de carbono y 14.3% de hidrógeno en masa. A 100 °C y 735 torr, el vapor de este compuesto desconocido tiene una densidad de 2.21 g/L. Cuando se disuelve en una disolución de hexano y se agrega agua de bromo, no ocurre ninguna reacción. ¿Cuál es la identidad del compuesto desconocido?

24.99 La energía libre estándar de formación de la glicina sólida es de –369 kJ/mol, mientras que la de la glicilglicina sólida es de –488 kJ/mol. ¿Cuál es el $\Delta G°$ de la condensación de la glicina para formar glicilglicina?

24.100 Un aminoácido típico con un grupo amino y un grupo de ácido carboxílico, como la serina (figura 24.18), puede existir en agua en diversas formas iónicas. ***a***) Sugiera las formas del aminoácido a pH bajo y a pH alto. ***b***) Por lo general, los aminoácidos tienen dos valores de pK_a, uno en el intervalo de 2 a 3 y el otro en el intervalo de 9 a 10. Por ejemplo, la serina tiene valores de pK_a de 2.19 y 9.21. Utilizando especies como el ácido acético y el amoniaco como modelos, sugiera el origen de los dos valores de pK_a. ***c***) El ácido glutámico es un aminoácido que tiene tres pK_a: 2.10, 4.07 y 9.47. Dibuje la estructura del ácido glutámico y asigne cada pK_a a la parte adecuada de la molécula.

[24.101] La proteína ribonucleasa A en su forma nativa, o más estable, está plegada en una forma globular compacta:



Ribonucleasa A nativa

a) ¿La forma nativa tiene mayor o menor energía libre que la forma desnaturalizada, en la cual la proteína es una cadena extendida? ***b***) ¿Cuál es el signo del cambio de entropía al ir de la forma desnaturalizada a la forma plegada? ***c***) En la forma nativa, la molécula tiene cuatro enlaces —S—S— que forman un puente entre las partes de la cadena. Según sus predicciones, ¿qué efecto tendrán estos cuatro enlaces sobre la energía libre y la entropía de la forma nativa en comparación con una estructura plegada hipotética que no posee los cuatro enlaces —S—S—? Explique. ***d***) Un agente reductor débil convierte los cuatro enlaces —S—S— de la ribonucleasa A en ocho enlaces —S—H. Según sus predicciones, ¿qué efecto tendrá esta conversión sobre la estructura terciaria y la entropía de la proteína? ***e***) ¿Cuál aminoácido debe estar presente para que los enlaces —SH existan en la ribonucleasa A?

24.102 El monoanión del monofosfato de adenosina (AMP, por las siglas de *adenosine monophosphate*) es un intermediario en el metabolismo del fosfato:

$$A{-}O{-}\underset{O}{\underset{\|}{\overset{O^-}{\overset{|}{P}}}}{-}OH = AMP{-}OH^-$$

donde A = adenosina. Si el pK_a para este anión es 7.21, ¿cuál es la razón entre [AMP—OH$^-$] y [AMP—O^{2-}] en la sangre a pH 7.4?

OPERACIONES MATEMÁTICAS

A.1 NOTACIÓN EXPONENCIAL

Es frecuente que los números empleados en química sean extremadamente grandes o extremadamente pequeños. Es más conveniente expresar tales números en la forma

$$N \times 10^n$$

donde N es un número entre 1 y 10, y n es el exponente. Algunos ejemplos de esta *notación exponencial*, que también se conoce como *notación científica*, son:

1,200,000 es 1.2×10^6 (se lee "uno punto dos por diez a la sexta potencia")

0.000604 es 6.04×10^{-4} (se lee "seis punto cero cuatro por diez a la cuarta potencia negativa")

Un exponente positivo, como en el primer ejemplo, expresa cuántas veces se debe multiplicar un número por 10 para dar la larga forma del número:

$$\begin{aligned} 1.2 \times 10^6 &= 1.2 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \qquad \text{(seis dieces)} \\ &= 1{,}200{,}000 \end{aligned}$$

También es conveniente pensar que el *exponente positivo* es el número de lugares que el punto decimal se debe recorrer hacia la *izquierda* para obtener un número más grande que 1 pero menor que 10. Por ejemplo, al iniciar con 3450 y mover el punto decimal tres lugares hacia la izquierda, se finaliza con 3.45×10^3.

De manera similar, un exponente negativo indica cuántas veces un número se debe dividir entre 10 para dar la forma larga del número:

$$6.04 \times 10^{-4} = \frac{6.04}{10 \times 10 \times 10 \times 10} = 0.000604$$

Es útil pensar que el *exponente negativo* es el número de lugares que el punto decimal se debe recorrer hacia la *derecha* para obtener un número más grande que 1 pero menor que 10. Por ejemplo, al iniciar con 0.0048 y mover el punto decimal tres lugares hacia la derecha, se finaliza con 4.8×10^{-3}.

En el sistema de notación exponencial, cada vez que el punto decimal se recorre un lugar a la derecha, el exponente *disminuye* en 1:

$$4.8 \times 10^{-3} = 48 \times 10^{-4}$$

De manera similar, cada vez que el punto decimal se transfiere un lugar a la izquierda, el exponente *aumenta* en 1:

$$4.8 \times 10^{-3} = 0.48 \times 10^{-2}$$

Muchas calculadoras científicas tienen una tecla marcada EXP o EE, que se utiliza para introducir números en notación exponencial. Para introducir el número 5.8×10^3 en este tipo de calculadora, la secuencia de teclas es

[5] [·] [8] [EXP] (o [EE]) [3]

En algunas calculadoras la pantalla mostrará 5.8, luego un espacio, seguido por 03, el exponente. En otras, se muestra un pequeño 10 con un exponente 3.

Para introducir un exponente negativo, utilice la tecla marcada $+/-$. Por ejemplo, para introducir el número 8.6×10^{-5}, la secuencia de teclas es

8	·	6	EXP	+/−	5

Cuando se introduce un número en notación exponencial, no se teclea el 10 si se emplea el botón de EXP o EE.

Al trabajar con exponentes, es importante recordar que $10^0 = 1$. Las siguientes reglas son útiles al efectuar cálculos en notación científica.

1. **Adición y sustracción** Para sumar o restar números expresados en notación exponencial, deben coincidir las potencias de 10.

$$\begin{aligned}(5.22 \times 10^4) + (3.21 \times 10^2) &= (522 \times 10^2) + (3.21 \times 10^2)\\ &= 525 \times 10^2 \quad \text{(3 cifras significativas)}\\ &= 5.25 \times 10^4\\ (6.25 \times 10^{-2}) - (5.77 \times 10^{-3}) &= (6.25 \times 10^{-2}) - (0.577 \times 10^{-2})\\ &= 5.67 \times 10^{-2} \quad \text{(3 cifras significativas)}\end{aligned}$$

Cuando se emplea una calculadora para sumar o restar, no es necesario preocuparse por tener números con los mismos exponentes, porque la calculadora automáticamente toma en cuenta esta situación.

2. **Multiplicación y división** Cuando se multiplican números expresados en notación exponencial, los exponentes se suman; cuando se dividen números expresados en notación exponencial, el exponente del denominador se resta del exponente del numerador.

$$\begin{aligned}(5.4 \times 10^2)(2.1 \times 10^3) &= (5.4)(2.1) \times 10^{2+3}\\ &= 11 \times 10^5\\ &= 1.1 \times 10^6\\ (1.2 \times 10^5)(3.22 \times 10^{-3}) &= (1.2)(3.22) \times 10^{5+(-3)} = 3.9 \times 10^2\\ \frac{3.2 \times 10^5}{6.5 \times 10^2} &= \frac{3.2}{6.5} \times 10^{5-2} = 0.49 \times 10^3 = 4.9 \times 10^2\\ \frac{5.7 \times 10^7}{8.5 \times 10^{-2}} &= \frac{5.7}{8.5} \times 10^{7-(-2)} = 0.67 \times 10^9 = 6.7 \times 10^8\end{aligned}$$

3. **Potencias y raíces** Cuando se elevan a una potencia números expresados en notación exponencial, los exponentes se multiplican por la potencia. Cuando se toman raíces de números expresados en notación exponencial, los exponentes se dividen entre la raíz.

$$\begin{aligned}(1.2 \times 10^5)^3 &= (1.2)^3 \times 10^{5\times 3}\\ &= 1.7 \times 10^{15}\\ \sqrt[3]{2.5 \times 10^6} &= \sqrt[3]{2.5} \times 10^{6/3}\\ &= 1.3 \times 10^2\end{aligned}$$

Por lo regular, las calculadoras científicas tienen teclas marcadas como x^2 y $\sqrt{x}$ para elevar al cuadrado y tomar raíz cuadrada de un número, respectivamente. Para tomar potencias o raíces más altas, muchas calculadoras tienen las teclas y^x y $\sqrt[x]{y}$ (o INV y^x). Por ejemplo, para efectuar la operación $\sqrt[3]{7.5} \times 10^{-4}$ en dicha calculadora, se debe teclear 7.5×10^{-4}, presionar la tecla $\sqrt[x]{y}$ (o las teclas INV y después y^x), se introduce la raíz, 3, y finalmente se presiona =. El resultado es 9.1×10^{-2}.

EJERCICIO RESUELTO 1 **Uso de la notación exponencial**

Realice cada una de las siguientes operaciones, empleando la calculadora donde sea posible:

a) Escriba el número 0.0054 en notación exponencial estándar.

b) $(5.0 \times 10^{-2}) + (4.7 \times 10^{-3})$

c) $(5.98 \times 10^{12})(2.77 \times 10^{-5})$

d) $\sqrt[4]{1.75 \times 10^{-12}}$

SOLUCIÓN

a) El punto decimal se recorre tres lugares a la derecha para convertir 0.0054 en 5.4, entonces el exponente es -3:

$$5.4 \times 10^{-3}$$

En general, las calculadoras científicas pueden convertir números a notación exponencial empleando una o dos teclas; con frecuencia "SCI", para "notación científica", convertirá un número a notación exponencial. Consulte el manual para ver cómo se realiza esta operación en la calculadora.

b) Para sumar a mano estos números, deben convertirse al mismo exponente.

$$(5.0 \times 10^{-2}) + (0.47 \times 10^{-2}) = (5.0 + 0.47) \times 10^{-2} = 5.5 \times 10^{-2}$$

(Observe que el resultado solo tiene dos cifras significativas). Para efectuar esta operación en una calculadora, se introduce el primer número, se oprime la tecla $+$, luego se introduce el segundo número y se presiona la tecla $=$.

c) Al realizar a mano esta operación, se tiene

$$(5.98 \times 2.77) \times 10^{12-5} = 16.6 \times 10^{7} = 1.66 \times 10^{8}$$

En una calculadora científica, introduzca 5.98×10^{12}, oprima la tecla $\times$, introduzca 2.77×10^{-5} y presione la tecla $=$.

d) Para ejecutar esta operación en una calculadora, introduzca el número, presione la tecla $\sqrt[x]{y}$ (o las teclas INV y y^x), introduzca 4 y oprima la tecla $=$. El resultado es 1.15×10^{-3}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Efectúe las siguientes operaciones:

a) Escriba 67,000 en notación exponencial, mostrando dos cifras significativas.

b) $(3.378 \times 10^{-3}) - (4.97 \times 10^{-5})$

c) $(1.84 \times 10^{15})(7.45 \times 10^{-2})$

d) $(6.67 \times 10^{-8})^3$

Respuestas: ***a***) 6.7×10^4, ***b***) 3.328×10^{-3}, ***c***) 2.47×10^{16}, ***d***) 2.97×10^{-22}

A.2 LOGARITMOS

Logaritmos comunes

El logaritmo común (que se abrevia log), o de base 10, de cualquier número es la potencia a la cual debe elevarse 10 para obtener dicho número. Por ejemplo, el logaritmo común de 1000 (que se escribe log 1000) es 3 porque al elevar 10 a la tercera potencia se obtiene 1000.

$$10^3 = 1000, \text{ por lo tanto, } \log 1000 = 3$$

Otros ejemplos son:

$$\log 10^5 = 5$$

$$\log 1 = 0 \qquad \text{Recuerde que } 10^0 = 1$$

$$\log 10^{-2} = -2$$

En estos ejemplos el logaritmo común se puede obtener por inspección. Sin embargo, no es posible obtener mediante inspección el logaritmo de un número como 31.25. El logaritmo de 31.25 es el número x que satisface la siguiente relación:

$$10^x = 31.25$$

La mayoría de las calculadoras electrónicas tienen una tecla LOG que se puede emplear para obtener logaritmos. Por ejemplo, en muchas calculadoras el valor de log 31.25 se determina introduciendo 31.25 y oprimiendo la tecla LOG. Se obtiene el siguiente resultado:

$$\log 31.25 = 1.4949$$

Observe que 31.25 es mayor que 10 (10^1) y menor que 100 (10^2). Así que el valor de log 31.25 está entre log 10 y log 100, es decir, entre 1 y 2.

Cifras significativas y logaritmos comunes

Para el logaritmo común de una cantidad medida, el número de dígitos después del punto decimal es igual al número de cifras significativas en el número original. Por ejemplo, si 23.5 es una cantidad medida (tres cifras significativas), entonces log 23.5 = 1.371 (tres cifras significativas después del punto decimal).

Antilogaritmos

Cuando se determina el número que corresponde a cierto logaritmo, se obtiene un *antilogaritmo*. Es el proceso inverso al cálculo de un logaritmo. Por ejemplo, se vio que log 23.5 = 1.371. Esto significa que el antilogaritmo de 1.371 es igual a 23.5:

$$\log 23.5 = 1.371$$
$$\text{antilog } 1.371 = 23.5$$

El proceso de tomar el antilog de un número es lo mismo que elevar 10 a una potencia igual a ese número:

$$\text{antilog } 1.371 = 10^{1.371} = 23.5$$

Muchas calculadoras tienen una tecla marcada como 10^x que permite obtener antilog directamente. En otras, será necesario presionar la tecla marcada INV (por *inversa*), y después oprimir la tecla LOG.

Logaritmos naturales

Los logaritmos basados en el número e se llaman logaritmos naturales (abreviados ln), o de base e. El log natural de un número es la potencia a la que debe elevarse e (que tiene el valor 2.71828…) para igualar dicho número. Por ejemplo, el log natural de 10 es igual a 2.303:

$$e^{2.303} = 10, \text{ por tanto } \ln 10 = 2.303$$

La calculadora probablemente tiene una tecla LN, la cual permite obtener logaritmos naturales. Por ejemplo, para determinar el log natural de 46.8, se introduce 46.8 y se presiona la tecla LN:

$$\ln 46.8 = 3.846$$

El antilog natural de un número es e elevado a una potencia igual a ese número. Si la calculadora puede obtener logaritmos naturales, entonces también le es posible determinar antilogaritmos naturales. En algunas calculadoras existe una tecla marcada e^x que permite obtener antilogaritmos naturales directamente; en otras, será necesario oprimir primero la tecla INV y después presionar la tecla LN. Por ejemplo, el antilog natural de 1.679 está dado por

$$\text{Antilog natural } 1.679 = e^{1.679} = 5.36$$

La relación entre logaritmos comunes y naturales es como sigue:

$$\ln a = 2.303 \log a$$

Observe que el factor que relaciona ambos, 2.303, es el log natural de 10, previamente calculado.

Operaciones matemáticas mediante logaritmos

Los logaritmos son exponentes, así que las operaciones matemáticas que involucran logaritmos siguen las reglas para el uso de exponentes. Por ejemplo, el producto de z^a y z^b (donde z es cualquier número) está dado por

$$z^a \cdot z^b = z^{(a+b)}$$

De manera análoga, el logaritmo (común o natural) de un producto es igual a la *suma* de los logaritmos de los números individuales:

$$\log ab = \log a + \log b \qquad \ln ab = \ln a + \ln b$$

Para el logaritmo de un cociente:

$$\log(a/b) = \log a - \log b \qquad \ln(a/b) = \ln a - \ln b$$

Utilizando las propiedades de los exponentes, también pueden deducirse las reglas para el logaritmo de un número elevado a una cierta potencia:

$$\log a^n = n \log a \qquad \ln a^n = n \ln a$$

$$\log a^{1/n} = (1/n) \log a \qquad \ln a^{1/n} = (1/n) \ln a$$

Problemas de pH

En química general, un uso muy frecuente de los logaritmos comunes es en problemas de pH. El pH se define como $-\log[H^+]$, donde $[H^+]$ es la concentración del ion hidrógeno de una disolución. El siguiente ejercicio resuelto ilustra esta aplicación.

EJERCICIO RESUELTO 2 **Empleo de logaritmos**

a) ¿Cuál es el pH de una disolución cuya concentración de ion hidrógeno es 0.015 *M*?
b) Si el pH de una disolución es 3.80, ¿cuál es la concentración del ion hidrógeno?

SOLUCIÓN

1. Se da el valor de $[H^+]$. Se utiliza la tecla LOG de la calculadora para obtener el valor de $\log[H^+]$. El pH se determina cambiando el signo del valor resultante. (Asegúrese de cambiar el signo *después* de tomar el logaritmo).

$$[H^+] = 0.015$$
$$\log[H^+] = -1.82 \qquad \text{(2 cifras significativas)}$$
$$pH = -(-1.82) = 1.82$$

2. Para obtener la concentración del ion hidrógeno cuando se tiene el pH, se debe tomar el antilog de $-$pH:

$$pH = -\log[H^+] = 3.80$$
$$\log[H^+] = -3.80$$
$$[H^+] = \text{antilog}(-3.80) = 10^{-3.80} = 1.6 \times 10^{-4}\ M$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Efectúe las siguientes operaciones: ***a***) $\log(2.5 \times 10^{-5})$, ***b***) ln 32.7, ***c***) antilog -3.47, ***d***) $e^{-1.89}$.
Respuestas: ***a***) -4.60, ***b***) 3.487, ***c***) 3.4×10^{-4}, ***d***) 1.5×10^{-1}

A.3 ECUACIONES CUADRÁTICAS

Una ecuación algebraica de la forma $ax^2 + bx + c = 0$ es una *ecuación cuadrática*. Las dos soluciones de esta ecuación están dadas por la fórmula cuadrática:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Actualmente muchas calculadoras pueden determinar las soluciones de una ecuación cuadrática mediante uno o dos golpes de tecla. En general, x corresponde a la concentración de una especie química en disolución. Solo una de las disoluciones será un número positivo, y esa es la que debería emplearse; "una concentración negativa" carece de significado físico.

EJERCICIO RESUELTO 3 Uso de la fórmula cuadrática

Obtenga los valores de x que satisfacen la ecuación $2x^2 + 4x = 1$.

SOLUCIÓN

Al resolver la ecuación dada para x, primero se debe poner en la forma:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

y después emplear la fórmula cuadrática. Si

$$2x^2 + 4x = 1$$

entonces

$$2x^2 + 4x - 1 = 0$$

Utilizando la fórmula cuadrática, con $a = 2$, $b = 4$ y $c = -1$, se tiene

$$x = \frac{-4 \pm \sqrt{(4)(4) - 4(2)(-1)}}{2(2)}$$

$$= \frac{-4 \pm \sqrt{16 + 8}}{4} = \frac{-4 \pm \sqrt{24}}{4} = \frac{-4 \pm 4.899}{4}$$

Las dos soluciones son:

$$x = \frac{0.899}{4} = 0.225 \quad \text{y} \quad x = \frac{-8.899}{4} = -2.225$$

Si esto corresponde a un problema donde x representa una concentración, diríamos que $x = 0.225$ (en unidades adecuadas), porque un número negativo para la concentración carece de significado físico.

TABLA A.1 • Interrelación entre presión y temperatura

Temperatura (°C)	Presión (atm)
20.0	0.120
30.0	0.124
40.0	0.128
50.0	0.132

A.4 GRÁFICAS

Es usual que la manera más clara de representar la interrelación entre dos variables sea mediante una gráfica. Normalmente, la variable que se modifica de forma experimental, llamada *variable independiente*, se representa en el eje horizontal (eje x). La variable que responde al cambio en la variable independiente, llamada *variable dependiente*, se exhibe sobre el eje vertical (eje y). Por ejemplo, considere un experimento en el que se modifica la temperatura de un gas encerrado y se mide su presión. La variable independiente es la temperatura, y la variable dependiente es la presión. Los datos que se muestran en la ◀ **TABLA A.1** se obtienen mediante este experimento. Tales datos se muestran gráficamente en la ◀ **FIGURA A.1**. La relación entre temperatura y presión es lineal. La ecuación para una línea recta tiene la forma

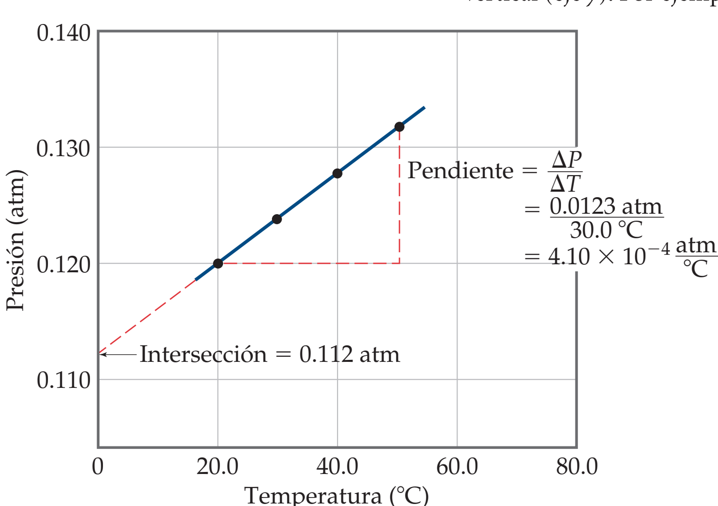
$$y = mx + b$$

donde m es la pendiente de la línea y b es la intersección con el eje y. En el caso de la figura A.1, podría decirse que la relación entre temperatura y presión adopta la forma

$$P = mT + b$$

donde P es la presión en atm y T es la temperatura en °C. Como se muestra en la figura A.1, la pendiente es 4.10×10^{-4} atm/°C, y la intersección (el punto donde la línea cruza el eje y), es 0.112 atm. Por lo tanto, la ecuación para la línea es

$$P = \left(4.10 \times 10^{-4} \frac{\text{atm}}{°\text{C}}\right)T + 0.112 \text{ atm}$$



▲ **FIGURA A.1** Una gráfica de presión contra temperatura conduce a una línea recta para los datos.

A.5 DESVIACIÓN ESTÁNDAR

La desviación estándar respecto a la media, s, es un método común para describir con precisión datos determinados experimentalmente. La desviación estándar se define como

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \overline{x})^2}{N - 1}}$$

donde N es el número de mediciones, $\overline{x}$ es el promedio (también llamado la media) de las mediciones, y x_i representa las mediciones individuales. Las calculadoras electrónicas con funciones estadísticas permiten obtener s directamente introduciendo las mediciones individuales.

Un valor pequeño de s indica una alta precisión, lo cual implica que los datos se encuentran aglomerados muy cercanamente alrededor del promedio. La desviación estándar tiene significado estadístico. Si se efectúa un gran número de mediciones, se espera que 68% de los valores medidos estén dentro de una desviación estándar del promedio, suponiendo solo errores aleatorios asociados con las mediciones.

EJERCICIO RESUELTO 4 **Cálculo de un promedio y una desviación estándar**

El porcentaje de carbono en una azúcar se mide cuatro veces: 42.01%, 42.28%, 41.79% y 42.25%. Calcule ***a***) el promedio y ***b***) la desviación estándar para estas mediciones.

SOLUCIÓN

a) El promedio se obtiene sumando las cantidades y luego dividiendo entre el número de mediciones:

$$\overline{x} = \frac{42.01 + 42.28 + 41.79 + 42.25}{4} = \frac{168.33}{4} = 42.08$$

b) La desviación estándar se encuentra empleando la ecuación anterior:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \overline{x})^2}{N - 1}}$$

Los datos se tabulan para apreciar con mayor claridad el cálculo de $\sum_{i=1}^{N}(x_i - \overline{x})^2$:

Porcentaje C	Diferencia entre medición y promedio, $(x_i - \overline{x})$	Cuadrado de la diferencia, $(x_i - \overline{x})^2$
42.01	$42.01 - 42.08 = -0.07$	$(-0.07)^2 = 0.005$
42.28	$42.28 - 42.08 = 0.20$	$(0.20)^2 = 0.040$
41.79	$41.79 - 42.08 = -0.29$	$(-0.29)^2 = 0.084$
42.25	$42.25 - 42.08 = 0.17$	$(0.17)^2 = 0.029$

La suma de las cantidades en la última columna es

$$\sum_{i=1}^{N}(x_i - \overline{x})^2 = 0.005 + 0.040 + 0.084 + 0.029 = 0.16$$

De esta forma, la desviación estándar es:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \overline{x})^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{0.16}{4 - 1}} = \sqrt{\frac{0.16}{3}} = \sqrt{0.053} = 0.23$$

De acuerdo con estas mediciones, sería adecuado representar el porcentaje medido de carbono como 42.08 ± 0.23.

APÉNDICE B

PROPIEDADES DEL AGUA

Densidad:	0.99987 g/mL a 0 °C 1.00000 g/mL a 4 °C 0.99707 g/mL a 25 °C 0.95838 g/mL a 100 °C
Calor (entalpía) de fusión:	6.008 kJ/mol a 0 °C
Calor (entalpía) de vaporización:	44.94 kJ/mol a 0 °C 44.02 kJ/mol a 25 °C 40.67 kJ/mol a 100 °C
Constante de ion-producto, K_w:	1.14×10^{-15} a 0 °C 1.01×10^{-14} a 25 °C 5.47×10^{-14} a 50 °C
Calor específico:	2.092 J/g-K = 2.092 J/g · °C para hielo a −3 °C 4.184 J/g-K = 4.184 J/g · °C para agua a 25 °C 1.841 J/g-K = 1.841 J/g · °C para vapor a 100 °C

Presión de vapor (torr) a diferentes temperaturas

T(°C)	P	*T*(°C)	P	*T*(°C)	P	*T*(°C)	P
0	4.58	21	18.65	35	42.2	92	567.0
5	6.54	22	19.83	40	55.3	94	610.9
10	9.21	23	21.07	45	71.9	96	657.6
12	10.52	24	22.38	50	92.5	98	707.3
14	11.99	25	23.76	55	118.0	100	760.0
16	13.63	26	25.21	60	149.4	102	815.9
17	14.53	27	26.74	65	187.5	104	875.1
18	15.48	28	28.35	70	233.7	106	937.9
19	16.48	29	30.04	80	355.1	108	1004.4
20	17.54	30	31.82	90	525.8	110	1074.6

CANTIDADES TERMODINÁMICAS PARA DETERMINADAS SUSTANCIAS A 298.15 K (25 °C)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol-K)
Aluminio			
Al(*s*)	0	0	28.32
$AlCl_3(s)$	−705.6	−630.0	109.3
$Al_2O_3(s)$	−1669.8	−1576.5	51.00
Bario			
Ba(*s*)	0	0	63.2
$BaCO_3(s)$	−1216.3	−1137.6	112.1
BaO(*s*)	−553.5	−525.1	70.42
Berilio			
Be(*s*)	0	0	9.44
BeO(*s*)	−608.4	−579.1	13.77
$Be(OH)_2(s)$	−905.8	−817.9	50.21
Bromo			
Br(*g*)	111.8	82.38	174.9
$Br^-(ac)$	−120.9	−102.8	80.71
$Br_2(g)$	30.71	3.14	245.3
$Br_2(l)$	0	0	152.3
HBr(*g*)	−36.23	−53.22	198.49
Calcio			
Ca(*g*)	179.3	145.5	154.8
Ca(*s*)	0	0	41.4
$CaCO_3$(*s*, calcita)	−1207.1	−1128.76	92.88
$CaCl_2(s)$	−795.8	−748.1	104.6
$CaF_2(s)$	−1219.6	−1167.3	68.87
CaO(*s*)	−635.5	−604.17	39.75
$Ca(OH)_2(s)$	−986.2	−898.5	83.4
$CaSO_4(s)$	−1434.0	−1321.8	106.7
Carbono			
C(*g*)	718.4	672.9	158.0
C(*s*, diamante)	1.88	2.84	2.43
C(*s*, grafito)	0	0	5.69
$CCl_4(g)$	−106.7	−64.0	309.4
$CCl_4(l)$	−139.3	−68.6	214.4
$CF_4(g)$	−679.9	−635.1	262.3
$CH_4(g)$	−74.8	−50.8	186.3
$C_2H_2(g)$	226.77	209.2	200.8
$C_2H_4(g)$	52.30	68.11	219.4
$C_2H_6(g)$	−84.68	−32.89	229.5
$C_3H_8(g)$	−103.85	−23.47	269.9
$C_4H_{10}(g)$	−124.73	−15.71	310.0
$C_4H_{10}(l)$	−147.6	−15.0	231.0
$C_6H_6(g)$	82.9	129.7	269.2
$C_6H_6(l)$	49.0	124.5	172.8
$CH_3OH(g)$	−201.2	−161.9	237.6
$CH_3OH(l)$	−238.6	−166.23	126.8
$C_2H_5OH(g)$	−235.1	−168.5	282.7
$C_2H_5OH(l)$	−277.7	−174.76	160.7
$C_6H_{12}O_6(s)$	−1273.02	−910.4	212.1
CO(*g*)	−110.5	−137.2	197.9
$CO_2(g)$	−393.5	−394.4	213.6
$CH_3COOH(l)$	−487.0	−392.4	159.8
Cesio			
Cs(*g*)	76.50	49.53	175.6
Cs(*l*)	2.09	0.03	92.07
Cs(*s*)	0	0	85.15
CsCl(*s*)	−442.8	−414.4	101.2
Cloro			
Cl(*g*)	121.7	105.7	165.2
Cl(*ac*)	−167.2	−131.2	56.5
$Cl_2(g)$	0	0	222.96
HCl(*ac*)	−167.2	−131.2	56.5
HCl(*g*)	−92.30	−95.27	186.69
Cromo			
Cr(*g*)	397.5	352.6	174.2
Cr(*s*)	0	0	23.6
$Cr_2O_3(s)$	−1139.7	−1058.1	81.2
Cobalto			
Co(*g*)	439	393	179
Co(*s*)	0	0	28.4
Cobre			
Cu(*g*)	338.4	298.6	166.3
Cu(*s*)	0	0	33.30

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol-K)
$CuCl_2(s)$	−205.9	−161.7	108.1
$CuO(s)$	−156.1	−128.3	42.59
$Cu_2O(s)$	−170.7	−147.9	92.36
Flúor			
$F(g)$	80.0	61.9	158.7
$F(ac)$	−332.6	−278.8	−13.8
$F_2(g)$	0	0	202.7
$HF(g)$	−268.61	−270.70	173.51
Hidrógeno			
$H(g)$	217.94	203.26	114.60
$H^+(ac)$	0	0	0
$H^+(g)$	1536.2	1517.0	108.9
$H_2(g)$	0	0	130.58
Yodo			
$I(g)$	106.60	70.16	180.66
$I^-(ac)$	−55.19	−51.57	111.3
$I_2(g)$	62.25	19.37	260.57
$I_2(s)$	0	0	116.73
$HI(g)$	25.94	1.30	206.3
Hierro			
$Fe(g)$	415.5	369.8	180.5
$Fe(s)$	0	0	27.15
$Fe^{2+}(ac)$	−87.86	−84.93	113.4
$Fe^{3+}(ac)$	−47.69	−10.54	293.3
$FeCl_2(s)$	−341.8	−302.3	117.9
$FeCl_3(s)$	−400	−334	142.3
$FeO(s)$	−271.9	−255.2	60.75
$Fe_2O_3(s)$	−822.16	−740.98	89.96
$Fe_3O_4(s)$	−1117.1	−1014.2	146.4
$FeS_2(s)$	−171.5	−160.1	52.92
Plomo			
$Pb(s)$	0	0	68.85
$PbBr_2(s)$	−277.4	−260.7	161
$PbCO_3(s)$	−699.1	−625.5	131.0
$Pb(NO_3)_2(ac)$	−421.3	−246.9	303.3
$Pb(NO_3)_2(s)$	−451.9	—	—
$PbO(s)$	−217.3	−187.9	68.70
Litio			
$Li(g)$	159.3	126.6	138.8
$Li(s)$	0	0	29.09
$Li^+(ac)$	−278.5	−273.4	12.2
$Li^+(g)$	685.7	648.5	133.0
$LiCl(s)$	−408.3	−384.0	59.30
Magnesio			
$Mg(g)$	147.1	112.5	148.6
$Mg(s)$	0	0	32.51
$MgCl_2(s)$	−641.6	−592.1	89.6
$MgO(s)$	−601.8	−569.6	26.8
$Mg(OH)_2(s)$	−924.7	−833.7	63.24
Manganeso			
$Mn(g)$	280.7	238.5	173.6
$Mn(s)$	0	0	32.0
$MnO(s)$	−385.2	−362.9	59.7
$MnO_2(s)$	−519.6	−464.8	53.14
$MnO_4^-(ac)$	−541.4	−447.2	191.2
Mercurio			
$Hg(g)$	60.83	31.76	174.89
$Hg(l)$	0	0	77.40
$HgCl_2(s)$	−230.1	−184.0	144.5
$Hg_2Cl_2(s)$	−264.9	−210.5	192.5
Níquel			
$Ni(g)$	429.7	384.5	182.1
$Ni(s)$	0	0	29.9
$NiCl_2(s)$	−305.3	−259.0	97.65
$NiO(s)$	−239.7	−211.7	37.99
Nitrógeno			
$N(g)$	472.7	455.5	153.3
$N_2(g)$	0	0	191.50
$NH_3(ac)$	−80.29	−26.50	111.3
$NH_3(g)$	−46.19	−16.66	192.5
$NH_4^+(ac)$	−132.5	−79.31	113.4
$N_2H_4(g)$	95.40	159.4	238.5
$NH_4CN(s)$	0.0	—	—
$NH_4Cl(s)$	−314.4	−203.0	94.6
$NH_4NO_3(s)$	−365.6	−184.0	151
$NO(g)$	90.37	86.71	210.62
$NO_2(g)$	33.84	51.84	240.45
$N_2O(g)$	81.6	103.59	220.0
$N_2O_4(g)$	9.66	98.28	304.3
$NOCl(g)$	52.6	66.3	264
$HNO_3(ac)$	−206.6	−110.5	146
$HNO_3(g)$	−134.3	−73.94	266.4
Oxígeno			
$O(g)$	247.5	230.1	161.0
$O_2(g)$	0	0	205.0
$O_3(g)$	142.3	163.4	237.6
$OH^-(ac)$	−230.0	−157.3	−10.7
$H_2O(g)$	−241.82	−228.57	188.83
$H_2O(l)$	−285.83	−237.13	69.91
$H_2O_2(g)$	−136.10	−105.48	232.9
$H_2O_2(l)$	−187.8	−120.4	109.6
Fósforo			
$P(g)$	316.4	280.0	163.2
$P_2(g)$	144.3	103.7	218.1

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol-K)
$P_4(g)$	58.9	24.4	280
$P_4(s$, rojo)	−17.46	−12.03	22.85
$P_4(s$, blanco)	0	0	41.08
$PCl_3(g)$	−288.07	−269.6	311.7
$PCl_3(l)$	−319.6	−272.4	217
$PF_5(g)$	−1594.4	−1520.7	300.8
$PH_3(g)$	5.4	13.4	210.2
$P_4O_6(s)$	−1640.1	—	—
$P_4O_{10}(s)$	−2940.1	−2675.2	228.9
$POCl_3(g)$	−542.2	−502.5	325
$POCl_3(l)$	−597.0	−520.9	222
$H_3PO_4(ac)$	−1288.3	−1142.6	158.2
Potasio			
$K(g)$	89.99	61.17	160.2
$K(s)$	0	0	64.67
$KCl(s)$	−435.9	−408.3	82.7
$KClO_3(s)$	−391.2	−289.9	143.0
$KClO_3(ac)$	−349.5	−284.9	265.7
$K_2CO_3(s)$	−1150.18	−1064.58	155.44
$KNO_3(s)$	−492.70	−393.13	132.9
$K_2O(s)$	−363.2	−322.1	94.14
$KO_2(s)$	−284.5	−240.6	122.5
$K_2O_2(s)$	−495.8	−429.8	113.0
$KOH(s)$	−424.7	−378.9	78.91
$KOH(ac)$	−482.4	−440.5	91.6
Rubidio			
$Rb(g)$	85.8	55.8	170.0
$Rb(s)$	0	0	76.78
$RbCl(s)$	−430.5	−412.0	92
$RbClO_3(s)$	−392.4	−292.0	152
Escandio			
$Sc(g)$	377.8	336.1	174.7
$Sc(s)$	0	0	34.6
Selenio			
$H_2Se(g)$	29.7	15.9	219.0
Silicio			
$Si(g)$	368.2	323.9	167.8
$Si(s)$	0	0	18.7
$SiC(s)$	−73.22	−70.85	16.61
$SiCl_4(l)$	−640.1	−572.8	239.3
$SiO_2(s$, cuarzo)	−910.9	−856.5	41.84
Plata			
$Ag(s)$	0	0	42.55
$Ag^+(ac)$	105.90	77.11	73.93
$AgCl(s)$	−127.0	−109.70	96.11
$Ag_2O(s)$	−31.05	−11.20	121.3
$AgNO_3(s)$	−124.4	−33.41	140.9
Sodio			
$Na(g)$	107.7	77.3	153.7
$Na(s)$	0	0	51.45
$Na^+(ac)$	−240.1	−261.9	59.0
$Na^+(g)$	609.3	574.3	148.0
$NaBr(ac)$	−360.6	−364.7	141.00
$NaBr(s)$	−361.4	−349.3	86.82
$Na_2CO_3(s)$	−1130.9	−1047.7	136.0
$NaCl(ac)$	−407.1	−393.0	115.5
$NaCl(g)$	−181.4	−201.3	229.8
$NaCl(s)$	−410.9	−384.0	72.33
$NaHCO_3(s)$	−947.7	−851.8	102.1
$NaNO_3(ac)$	−446.2	−372.4	207
$NaNO_3(s)$	−467.9	−367.0	116.5
$NaOH(ac)$	−469.6	−419.2	49.8
$NaOH(s)$	−425.6	−379.5	64.46
$Na_2SO_4(s)$	−1387.1	−1270.2	149.6
Estroncio			
$SrO(s)$	−592.0	−561.9	54.9
$Sr(g)$	164.4	110.0	164.6
Azufre			
$S(s$, rómbico)	0	0	31.88
$S_8(g)$	102.3	49.7	430.9
$SO_2(g)$	−296.9	−300.4	248.5
$SO_3(g)$	−395.2	−370.4	256.2
$SO_4^{2-}(ac)$	−909.3	−744.5	20.1
$SOCl_2(l)$	−245.6	—	—
$H_2S(g)$	−20.17	−33.01	205.6
$H_2SO_4(ac)$	−909.3	−744.5	20.1
$H_2SO_4(l)$	−814.0	−689.9	156.1
Titanio			
$Ti(g)$	468	422	180.3
$Ti(s)$	0	0	30.76
$TiCl_4(g)$	−763.2	−726.8	354.9
$TiCl_4(l)$	−804.2	−728.1	221.9
$TiO_2(s)$	−944.7	−889.4	50.29
Vanadio			
$V(g)$	514.2	453.1	182.2
$V(s)$	0	0	28.9
Zinc			
$Zn(g)$	130.7	95.2	160.9
$Zn(s)$	0	0	41.63
$ZnCl_2(s)$	−415.1	−369.4	111.5
$ZnO(s)$	−348.0	−318.2	43.9

APÉNDICE D

CONSTANTES DE EQUILIBRIO ACUOSO

TABLA D.1 • Constantes de disociación para ácidos a 25 °C

Nombre	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ácido acético	CH_3COOH (o $HC_2H_3O_2$)	1.8×10^{-5}		
Ácido arsénico	H_3AsO_4	5.6×10^{-3}	1.0×10^{-7}	3.0×10^{-12}
Ácido arsenioso	H_3AsO_3	5.1×10^{-10}		
Ácido ascórbico	$H_2C_6H_6O_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Ácido benzoico	C_6H_5COOH (o $HC_7H_5O_2$)	6.3×10^{-5}		
Ácido bórico	H_3BO_3	5.8×10^{-10}		
Ácido butanoico	C_3H_7COOH (o $HC_4H_7O_2$)	1.5×10^{-5}		
Ácido carbónico	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Ácido cloroacético	$CH_2ClCOOH$ (o $HC_2H_2O_2Cl$)	1.4×10^{-3}		
Ácido cloroso	$HClO_2$	1.1×10^{-2}		
Ácido cítrico	$HOOCC(OH)(CH_2COOH)_2$ (o $H_3C_6H_5O_7$)	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Ácido ciánico	$HCNO$	3.5×10^{-4}		
Ácido fórmico	$HCOOH$ (o $HCHO_2$)	1.8×10^{-4}		
Ácido hidrazoico	HN_3	1.9×10^{-5}		
Ácido cianhídrico	HCN	4.9×10^{-10}		
Ácido fluorhídrico	HF	6.8×10^{-4}		
Ion cromato de hidrógeno	$HCrO_4^-$	3.0×10^{-7}		
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	2.4×10^{-12}		
Ion selenato de hidrógeno	$HSeO_4^-$	2.2×10^{-2}		
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	9.5×10^{-8}	1×10^{-19}	
Ácido hipobromoso	$HBrO$	2.5×10^{-9}		
Ácido hipocloroso	$HClO$	3.0×10^{-8}		
Ácido hipoyodoso	HIO	2.3×10^{-11}		
Ácido yódico	HIO_3	1.7×10^{-1}		
Ácido láctico	$CH_3CH(OH)COOH$ (o $HC_3H_5O_3$)	1.4×10^{-4}		
Ácido malónico	$CH_2(COOH)_2$ (o $H_2C_3H_2O_4$)	1.5×10^{-3}	2.0×10^{-6}	
Ácido nitroso	HNO_2	4.5×10^{-4}		
Ácido oxálico	$(COOH)_2$ (o $H_2C_2O_4$)	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Ácido paraperiódico	H_5IO_6	2.8×10^{-2}	5.3×10^{-9}	
Fenol	C_6H_5OH (o HC_6H_5O)	1.3×10^{-10}		
Ácido fosfórico	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Ácido propiónico	C_2H_5COOH (o $HC_3H_5O_2$)	1.3×10^{-5}		
Ácido pirofosfórico	$H_4P_2O_7$	3.0×10^{-2}	4.4×10^{-3}	2.1×10^{-7}
Ácido selenioso	H_2SeO_3	2.3×10^{-3}	5.3×10^{-9}	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Ácido fuerte	1.2×10^{-2}	
Ácido sulfuroso	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Ácido tartárico	$HOOC(CHOH)_2COOH$ (o $H_2C_4H_4O_6$)	1.0×10^{-3}		

TABLA D.2 • Constantes de disociación para bases a 25 °C

Nombre	Fórmula	K_b
Amoniaco	NH_3	1.8×10^{-5}
Anilina	$C_6H_5NH_2$	4.3×10^{-10}
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	5.4×10^{-4}
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	6.4×10^{-4}
Hidrazina	H_2NNH_2	1.3×10^{-6}
Hidroxilamina	$HONH_2$	1.1×10^{-8}
Metilamina	CH_3NH_2	4.4×10^{-4}
Piridina	C_5H_5N	1.7×10^{-9}
Trimetilamina	$(CH_3)_3N$	6.4×10^{-5}

TABLA D.3 • Constantes de producto-solubilidad para compuestos a 25 °C

Nombre	Fórmula	K_{ps}	Nombre	Fórmula	K_{ps}
Carbonato de bario	$BaCO_3$	5.0×10^{-9}	Fluoruro de plomo(II)	PbF_2	3.6×10^{-8}
Cromato de bario	$BaCrO_4$	2.1×10^{-10}	Sulfato de plomo(II)	$PbSO_4$	6.3×10^{-7}
Fluoruro de bario	BaF_2	1.7×10^{-6}	Sulfuro de plomo(II)*	PbS	3×10^{-28}
Oxalato de bario	BaC_2O_4	1.6×10^{-6}	Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$	1.8×10^{-11}
Sulfato de bario	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}	Carbonato de magnesio	$MgCO_3$	3.5×10^{-8}
Carbonato de cadmio	$CdCO_3$	1.8×10^{-14}	Oxalato de magnesio	MgC_2O_4	8.6×10^{-5}
Hidróxido de cadmio	$Cd(OH)_2$	2.5×10^{-14}	Carbonato de manganeso(II)	$MnCO_3$	5.0×10^{-10}
Sulfuro de cadmio*	CdS	8×10^{-28}	Hidróxido de manganeso(II)	$Mn(OH)_2$	1.6×10^{-13}
Carbonato de calcio (calcita)	$CaCO_3$	4.5×10^{-9}	Sulfuro de manganeso(II)*	MnS	2×10^{-53}
Cromato de calcio	$CaCrO_4$	4.5×10^{-9}	Cloruro de mercurio(I)	Hg_2Cl_2	1.2×10^{-18}
Fluoruro de calcio	CaF_2	3.9×10^{-11}	Yoduro de mercurio(I)	Hg_2I_2	$1.1 \times 10^{-1.1}$
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	6.5×10^{-6}	Sulfuro de mercurio(II)*	HgS	2×10^{-53}
Fosfato de calcio	$Ca_3(PO_4)_2$	2.0×10^{-29}	Carbonato de níquel(II)	$NiCO_3$	1.3×10^{-7}
Sulfato de calcio	$CaSO_4$	2.4×10^{-5}	Hidróxido de níquel(II)	$Ni(OH)_2$	6.0×10^{-16}
Hidróxido de cromo(III)	$Cr(OH)_3$	1.6×10^{-30}	Sulfuro de níquel(II)*	NiS	3×10^{-20}
Carbonato de cobalto(II)	$CoCO_3$	1.0×10^{-10}	Bromato de plata	$AgBrO_3$	5.5×10^{-13}
Hidróxido de cobalto(II)	$Co(OH)_2$	1.3×10^{-15}	Bromuro de plata	$AgBr$	5.0×10^{-13}
Sulfuro de cobalto(II)*	CoS	5×10^{-22}	Carbonato de plata	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}
Bromuro de cobre(I)	$CuBr$	5.3×10^{-9}	Cloruro de plata	$AgCl$	1.8×10^{-10}
Carbonato de cobre(II)	$CuCO_3$	2.3×10^{-10}	Cromato de plata	Ag_2CrO_4	1.2×10^{-12}
Hidróxido de cobre(II)	$Cu(OH)_2$	4.8×10^{-20}	Yoduro de plata	AgI	8.3×10^{-17}
Sulfuro de cobre(II)*	CuS	6×10^{-37}	Sulfato de plata	Ag_2SO_4	1.5×10^{-5}
Carbonato de hierro(II)	$FeCO_3$	2.1×10^{-11}	Sulfuro de plata*	Ag_2S	6×10^{-51}
Hidróxido de hierro(II)	$Fe(OH)_2$	7.9×10^{-16}	Carbonato de estroncio	$SrCO_3$	9.3×10^{-10}
Fluoruro de lantano	LaF_3	2×10^{-19}	Sulfuro de estaño(II)*	SnS	1×10^{-26}
Yodato de lantano	$La(IO_3)_3$	7.4×10^{-14}	Carbonato de zinc	$ZnCO_3$	1.0×10^{-10}
Carbonato de plomo(II)	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}	Hidróxido de zinc	$Zn(OH)_2$	3.0×10^{-16}
Cloruro de plomo(II)	$PbCl_2$	1.7×10^{-5}	Oxalato de zinc	ZnC_2O_4	2.7×10^{-8}
Cromato de plomo(II)	$PbCrO_4$	2.8×10^{-13}	Sulfuro de zinc*	ZnS	2×10^{-25}

*Para una solubilidad de equilibrio del tipo $MS(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons M^{2+}(ac) + HS^-(ac) + OH^-(ac)$

APÉNDICE **E**

POTENCIALES DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR A 25 °C

Semirreacción	$E°$(V)
$Ag^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Ag(s)$	+0.799
$AgBr(s) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) + Br^{-}(ac)$	+0.095
$AgCl(s) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) + Cl^{-}(ac)$	+0.222
$Ag(CN)_2^{-}(ac) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) + 2\,CN^{-}(ac)$	−0.31
$Ag_2CrO_4(s) + 2\,e^{-} \longrightarrow 2\,Ag(s) + CrO_4^{2-}(ac)$	+0.446
$AgI(s) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) + I^{-}(ac)$	−0.151
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}(ac) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) + 2\,S_2O_3^{2-}(ac)$	+0.01
$Al^{3+}(ac) + 3\,e^{-} \longrightarrow Al(s)$	−1.66
$H_3AsO_4(ac) + 2\,H^{+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow H_3AsO_3(ac) + H_2O(l)$	+0.559
$Ba^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Ba(s)$	−2.90
$BiO^{+}(ac) + 2\,H^{+}(ac) + 3\,e^{-} \longrightarrow Bi(s) + H_2O(l)$	+0.32
$Br_2(l) + 2\,e^{-} \longrightarrow 2\,Br^{-}(ac)$	+1.065
$2\,BrO_3^{-}(ac) + 12\,H^{+}(ac) + 10\,e^{-} \longrightarrow Br_2(l) + 6\,H_2O(l)$	+1.52
$2\,CO_2(g) + 2\,H^{+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow H_2C_2O_4(ac)$	−0.49
$Ca^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Ca(s)$	−2.87
$Cd^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Cd(s)$	−0.403
$Ce^{4+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Ce^{3+}(ac)$	+1.61
$Cl_2(g) + 2\,e^{-} \longrightarrow 2\,Cl^{-}(ac)$	+1.359
$2\,HClO(ac) + 2\,H^{+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,H_2O(l)$	+1.63
$ClO^{-}(ac) + H_2O(l) + 2\,e^{-} \longrightarrow Cl^{-}(ac) + 2\,OH^{-}(ac)$	+0.89
$2\,ClO_3^{-}(ac) + 12\,H^{+}(ac) + 10\,e^{-} \longrightarrow Cl_2(g) + 6\,H_2O(l)$	+1.47
$Co^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Co(s)$	−0.277
$Co^{3+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Co^{2+}(ac)$	+1.842
$Cr^{3+}(ac) + 3\,e^{-} \longrightarrow Cr(s)$	−0.74
$Cr^{3+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Cr^{2+}(ac)$	−0.41
$CrO_7^{2-}(ac) + 14\,H^{+}(ac) + 6\,e^{-} \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$	+1.33
$CrO_4^{2-}(ac) + 4\,H_2O(l) + 3\,e^{-} \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 5\,OH^{-}(ac)$	−0.13
$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Cu(s)$	+0.337
$Cu^{2+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Cu^{+}(ac)$	+0.153
$Cu^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Cu(s)$	+0.521
$CuI(s) + e^{-} \longrightarrow Cu(s) + I^{-}(ac)$	−0.185
$F_2(g) + 2\,e^{-} \longrightarrow 2\,F^{-}(ac)$	+2.87
$Fe^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Fe(s)$	−0.440
$Fe^{3+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$	+0.771
$Fe(CN)_6^{3-}(ac) + e^{-} \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}(ac)$	+0.36
$2\,H^{+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow H_2(g)$	0.000
$2\,H_2O(l) + 2\,e^{-} \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^{-}(ac)$	−0.83
$HO_2^{-}(ac) + H_2O(l) + 2\,e^{-} \longrightarrow 3\,OH^{-}(ac)$	+0.88
$H_2O_2(ac) + 2\,H^{+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1.776
$Hg_2^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow 2\,Hg(l)$	+0.789
$2\,Hg^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Hg_2^{2+}(ac)$	+0.920
$Hg^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Hg(l)$	+0.854
$I_2(s) + 2\,e^{-} \longrightarrow 2\,I^{-}(ac)$	+0.536
$2\,IO_3^{-}(ac) + 12\,H^{+}(ac) + 10\,e^{-} \longrightarrow I_2(s) + 6\,H_2O(l)$	+1.195
$K^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow K(s)$	−2.925
$Li^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Li(s)$	−3.05
$Mg^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Mn^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Mn(s)$	−1.18
$MnO_2(s) + 4\,H^{+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$	+1.23
$MnO_4^{-}(ac) + 8\,H^{+}(ac) + 5\,e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$	+1.51
$MnO_4^{-}(ac) + 2\,H_2O(l) + 3\,e^{-} \longrightarrow MnO_2(s) + 4\,OH^{-}(ac)$	+0.59
$HNO_2(ac) + H^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow NO(g) + H_2O(l)$	+1.00
$N_2(g) + 4\,H_2O(l) + 4\,e^{-} \longrightarrow 4\,OH^{-}(ac) + N_2H_4(ac)$	−1.16
$N_2(g) + 5\,H^{+}(ac) + 4\,e^{-} \longrightarrow N_2H_5^{+}(ac)$	−0.23
$NO_3^{-}(ac) + 4\,H^{+}(ac) + 3\,e^{-} \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$	+0.96
$Na^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Na(s)$	−2.71
$Ni^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Ni(s)$	−0.28
$O_2(g) + 4\,H^{+}(ac) + 4\,e^{-} \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1.23
$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^{-} \longrightarrow 4\,OH^{-}(ac)$	+0.40
$O_2(g) + 2\,H^{+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow H_2O_2(ac)$	+0.68
$O_3(g) + 2\,H^{+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2.07
$Pb^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Pb(s)$	−0.126
$PbO_2(s) + HSO_4^{-}(ac) + 3\,H^{+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$	+1.685
$PbSO_4(s) + H^{+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Pb(s) + HSO_4^{-}(ac)$	−0.356
$PtCl_4^{2-}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Pt(s) + 4\,Cl^{-}(ac)$	+0.73
$S(s) + 2\,H^{+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow H_2S(g)$	+0.141
$H_2SO_3(ac) + 4\,H^{+}(ac) + 4\,e^{-} \longrightarrow S(s) + 3\,H_2O(l)$	+0.45
$HSO_4^{-}(ac) + 3\,H^{+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow H_2SO_3(ac) + H_2O(l)$	+0.17
$Sn^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Sn(s)$	−0.136
$Sn^{4+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Sn^{2+}(ac)$	+0.154
$VO_2^{+}(ac) + 2\,H^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow VO^{2+}(ac) + H_2O(l)$	+1.00
$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow Zn(s)$	−0.763

CAPÍTULO 1

1.1 *a*) Elemento puro: i *b*) mezcla de elementos: v, vi *c*) compuesto puro: iv *d*) mezcla de un elemento y un compuesto: ii, iii **1.3** Este tipo de separación con base en las diferencias de solubilidad se llama *extracción*. Entonces las partes insolubles se separan de la disolución de café mediante *filtración*. **1.5** *a*) La esfera de aluminio es más ligera, luego la de níquel, y después la de plata. *b*) La esfera de platino es la más larga, después la de oro, y luego la de plomo. **1.7** *a*) 7.5 cm; dos cifras significativas *b*) 72 mi/hr (escala interior, dos cifras significativas) o 115 km/hr (escala exterior, tres cifras significativas) **1.9** Arreglar el factor de conversión de manera tal que la unidad dada se cancele y la unidad deseada esté en la posición correcta. **1.11** *a*) Mezcla heterogénea *b*) mezcla homogénea (heterogénea si existen partículas no disueltas) *c*) sustancia pura *d*) sustancia pura. **1.13** *a*) S *b*) Au *c*) K *d*) Cl *e*) Cu *f*) uranio *g*) níquel *h*) sodio *i*) aluminio *j*) silicio **1.15** C es un compuesto; contiene carbono y oxígeno. A es un compuesto; al menos contiene carbono y oxígeno. B no está definido por los datos; probablemente sea un compuesto porque existen pocos elementos con sólidos blancos. **1.17** Propiedades físicas: blanco plateado; lustroso, punto de fusión = 649 °C; punto de ebullición = 1105 °C; densidad en 20 °C = 1.738 g/cm^3; martillado para formar láminas; estirarse para formar alambres; buen conductor. Propiedades químicas: se quema en aire; reacciona con Cl_2. **1.19** *a*) Química *b*) física *c*) física *d*) química *e*) química **1.21** *a*) Agregar agua para disolver el azúcar; filtrar esta mezcla, colectar la arena sobre el filtro de papel y el agua azucarada en el matraz. Evaporar el agua del matraz para recuperar el azúcar sólido. *b*) Permitir que la mezcla se equilibre de manera tal que existan dos capas distintas. Verter con cuidado la mayor parte de la capa superior de aceite. Después de que las capas vuelvan nuevamente al equilibrio, utilizar un cuentagotas para eliminar cualquier residuo de aceite. El vinagre está en el recipiente original y el aceite se encuentra en un segundo contenedor. **1.23** *a*) 1×10^{-1} *b*) 1×10^{-2} *c*) 1×10^{-15} *d*) 1×10^{-6} *e*) 1×10^{6} *f*) 1×10^{3} *g*) 1×10^{-9} *h*) 1×10^{-3} *i*) 1×10^{-12} **1.25** *a*) 22 °C *b*) 422.1 °F *c*) 506 K *d*) 107 °C *e*) 1644 K *f*) −459.67 °F **1.27** *a*) 1.62 g/mL. El tetracloroetileno, 1.62 g/mL, es más denso que el agua, 1.00 g/mL; el tetracloroetileno se sumergirá en lugar de flotar sobre el agua. *b*) 11.7 g **1.29** *a*) Densidad calculada = 0.86 g/mL. La sustancia es probablemente tolueno, densidad = 0.866 g/mL. *b*) 40.4 mL etilenglicol *c*) 1.11×10^{3} g níquel **1.31** 28 Pg **1.33** Exacto: *c*), *d*) y *f*) **1.35** *a*) 3 *b*) 2 *c*) 5 *d*) 3 *e*) 5 *f*) 1 **1.37** *a*) 1.025×10^{2} *b*) 6.570×10^{5} *c*) 8.543×10^{-3} *d*) 2.579×10^{-4} *e*) -3.572×10^{-2} **1.39** *a*) 17.00 *b*) 812.0 *c*) 8.23×10^{3} *d*) 8.69×10^{-2} **1.41** 5 cifras significativas

1.43 *a*) $\dfrac{1 \times 10^{-3}\text{ m}}{1\text{ mm}} \times \dfrac{1\text{ nm}}{1 \times 10^{-9}\text{ m}}$ *b*) $\dfrac{1 \times 10^{-3}\text{ g}}{1\text{ mg}} \times \dfrac{1\text{ kg}}{1000\text{ g}}$

c) $\dfrac{1000\text{ m}}{1\text{ km}} \times \dfrac{1\text{ cm}}{1 \times 10^{-2}\text{ m}} \times \dfrac{1\text{ in}}{2.54\text{ cm}} \times \dfrac{1\text{ ft}}{12\text{ in}}$ *d*) $\dfrac{(2.54)^3\text{ cm}^3}{1^3\text{ in}^3}$

1.45 *a*) 54.7 km/hr *b*) 1.3×10^{3} gal *c*) 46.0 m *d*) 0.984 in/hr **1.47** *a*) 4.32×10^{5} s *b*) 88.5 m *c*) $0.499/L *d*) 46.6 km/hr *e*) 1.420 L/s *f*) 707.9 cm^3 **1.49** *a*) 1.2×10^{2} L *b*) 5×10^{2} mg *c*) 19.9 mi/gal (2×10^{1} mi/gal para 1 cifra significativa) *d*) 26 mL/g (3×10^{1} mL/g para 1 cifra significativa) **1.51** 64 kg aire **1.53** 14 in zapato < 57 cm cuerda < 1.1 m tubo **1.55** 6×10^{4} **1.59** 8.47 g O; *ley de composición constante* **1.62** *a*) Volumen *b*) área *c*) volumen *d*) densidad *e*) tiempo *f*) longitud *g*) temperatura **1.65** *a*) 1.13×10^{5} cuartos *b*) 6.41×10^{5} g *c*) 2.83×10^{4} *d*) 4.13×10^{8} pilas **1.68** El líquido más denso, Hg, se sumergirá; el menos denso, el ciclohexano, flotará; el H_2O estará en la parte media. **1.71** densidad del sólido = 1.63 g/mL **1.74** *a*) Densidad del abono = 0.13 g/cm^3, densidad del suelo = 2.5 g/cm^3. No es correcto decir que la turba es "más ligera" que la capa superficial del suelo. Los volúmenes deben especificarse al comparar masas. *b*) Comprar 16 bolsas de abono (se necesitan más de 15). (No son útiles los resultados con 1 cifra significativa). **1.77** El diámetro interno del tubo es 1.13 cm. **1.79** La separación es exitosa si se ven dos manchas distintas en el papel. Cuantificar las características de la separación, calcular un valor de referencia para cada mancha: distancia recorrida por la mancha/distancia recorrida por el disolvente. Si los valores para las dos manchas son bastante diferentes, entonces la separación fue exitosa.

CAPÍTULO 2

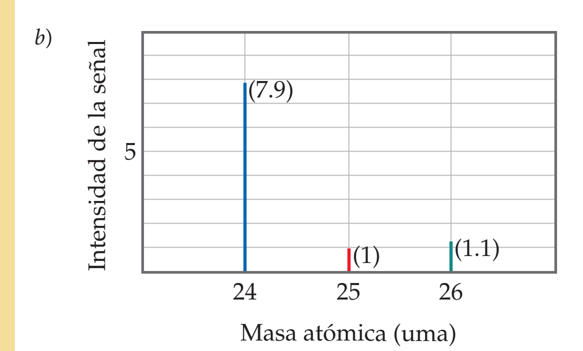
2.1 *a*) La trayectoria de la partícula con carga se dobla porque la partícula es repelida por la placa con carga negativa y es atraída hacia la placa con carga positiva. *b*) (−) *c*) aumenta *d*) disminuye **2.4** La partícula es un ion. ${}^{32}_{16}S^{2-}$ **2.6** Fórmula: IF_5; nombre: pentafluoruro de yodo; el compuesto es molecular. **2.9** El postulado 4 de la teoría atómica establece que el número relativo y los tipos de átomos en un compuesto son constantes, sin importar la fuente. Por lo tanto, 1.0 g de agua pura siempre debería contener las mismas cantidades relativas de hidrógeno y oxígeno, no importa cómo o de dónde se obtuvo la muestra. **2.11** *a*) 0.5711 g O/1 g N; 1.142 g O/1 g N; 2.284 g O/1 g N; 2.855 g O/1 g N *b*) Los números en el inciso *a*) obedecen a la *ley de proporciones múltiples*. Las proporciones múltiples se originan porque los átomos son las entidades indivisibles en combinación, como se establece en la teoría atómica de Dalton. **2.13** 1. Los campos eléctricos y magnéticos desvían los rayos de la misma manera que desvían partículas con carga negativa. 2. Una placa metálica expuesta a los rayos catódicos adquiere carga negativa. **2.15** *a*) La mayor parte del volumen de un átomo es un espacio vacío en el cual se mueven los electrones. La mayoría de las partículas alfa pasan a través de este espacio. *b*) Las pocas partículas que golpean el masivo núcleo de oro con carga positiva, fueron fuertemente repelidas y desviadas en retroceso. *c*) Como el núcleo de Be tiene un volumen menor y una menor carga positiva que el núcleo de Au, mucho menos partículas alfa se dispersarán y rebotarán fuertemente. **2.17** *a*) 0.135 nm; 1.35×10^{2} o 135 pm *b*) 3.70×10^{6} átomos de Au *c*) 1.03×10^{-23} cm^3 **2.19** *a*) Protón, neutrón, electrón *b*) protón = 1+, neutrón = 0, electrón = 1− *c*) El neutrón es más masivo. (El neutrón y el protón tienen masas similares). *d*) El electrón es el menos masivo. **2.21** *a*) Número atómico es el número de protones en el núcleo de un átomo. El número de masa es el número total de partículas nucleares, protones más neutrones, en un átomo. *b*) Número de masa **2.23** *a*) ${}^{40}Ar$: 18 p, 22 n, 18 e *b*) ${}^{65}Zn$: 30 p, 35 n, 30 e *c*) ${}^{70}Ga$: 31 p, 39 n, 31 e *d*) ${}^{80}Br$: 35 p, 45 n, 35 e *e*) ${}^{184}W$: 74 p, 110 n, 74 e *f*) ${}^{243}Am$: 95 p, 148 n, 95 e.

2.25

Símbolo	${}^{52}Cr$	${}^{55}Mn$	${}^{112}Cd$	${}^{222}Rn$	${}^{207}Pb$
Protones	24	25	48	86	82
Neutrones	28	30	64	136	125
Electrones	24	25	48	86	82
Núm. de masa	52	55	112	222	207

2.27 *a*) ${}^{196}_{78}Pt$ *b*) ${}^{84}_{36}Kr$ *c*) ${}^{75}_{33}As$ *d*) ${}^{24}_{12}Mg$ **2.29** *a*) ${}^{12}_{6}C$ *b*) Las masas atómicas son masas atómicas promedio, la suma de la masa de cada isótopo natural de un elemento por su abundancia fraccional. Cada átomo B tendrá la masa de uno de los isótopos naturales, mientras que la "masa atómica" es un valor promedio. **2.31** 63.55 uma **2.33** *a*) En los experimentos de Thomson sobre rayos catódicos y en la espectrometría de masa, un haz de partículas cargadas pasa a través de los polos de un imán. Las partículas con carga son desviadas por el campo magnético de acuerdo con su masa y su carga. *b*) El eje *x* representa la masa atómica y el eje *y* representa la intensidad de la señal. *c*) Las partículas sin carga no se desvían en un campo magnético. El efecto del campo magnético sobre las partículas cargadas en movimiento es la base de su separación mediante la masa. **2.35** *a*) masa atómica promedio = 24.31 uma.

b)



2.37 *a*) Cr, 24 (metal) *b*) He, 2 (no metal) *c*) P, 15 (no metal) *d*) Zn, 30 (metal) *e*) Mg, 12 (metal) *f*) Br, 35 (no metal) *g*) As, 33 (metaloide) **2.39** *a*) K, metales alcalinos (metal) *b*) I, halógenos (no metal) *c*) Mg, metales alcalinotérreos (metal) *d*) Ar, gases nobles (no metal) *e*) S, calcógenos (no metal) **2.41** Una fórmula empírica muestra la razón molar más sencilla de elementos en un compuesto. Una fórmula molecular presenta el número exacto y los tipos de átomos en una molécula. Una fórmula estructural indica cuáles átomos están ligados a cuáles otros. **2.43** *a*) $AlBr_3$ *b*) C_4H_5 *c*) C_2H_4O *d*) P_2O_5 *e*) C_3H_2Cl *f*) BNH_2 **2.45** *a*) 6 *b*) 6 *c*) 12

2.47

a) C_2H_6O,

```
    H       H
    |       |
H — C — O — C — H
    |       |
    H       H
```

b) C_2H_6O,

```
    H   H
    |   |
H — C — C — O — H
    |   |
    H   H
```

c) CH_4O,

```
    H
    |
H — C — O — H
    |
    H
```

d) PF_3,

```
F — P — F
    |
    F
```

2.49

Símbolo	$^{59}Co^{3+}$	$^{80}Se^{2-}$	$^{192}Os^{2+}$	$^{200}Hg^{2+}$
Protones	27	34	76	80
Neutrones	32	46	116	120
Electrones	24	36	74	78
Carga neta	3+	2–	2+	2+

2.51 *a*) Mg^{2+} *b*) Al^{3+} *c*) K^+ *d*) S^{2-} *e*) F^- **2.53** *a*) GaF_3, fluoruro de galio(III) *b*) LiH, hidruro de litio *c*) AlI_3, yoduro de aluminio *d*) K_2S, sulfuro de potasio **2.55** *a*) $CaBr_2$ *b*) K_2CO_3 *c*) $Al(CH_3COO)_3$ *d*) $(NH_4)_2SO_4$ *e*) $Mg_3(PO_4)_2$

2.57

Ion	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Fe^{3+}
Cl^-	KCl	NH_4Cl	$MgCl_2$	$FeCl_3$
OH^-	KOH	NH_4OH	$Mg(OH)_2$	$Fe(OH)_3$
CO_3^{2-}	K_2CO_3	$(NH_4)_2CO_3$	$MgCO_3$	$Fe_2(CO_3)_3$
PO_4^{3-}	K_3PO_4	$(NH_4)_3PO_4$	$Mg_3(PO_4)_2$	$FePO_4$

2.59 Molecular: *a*) B_2H_6 *b*) CH_3OH *f*) NOCl *g*) NF_3. Iónico: *c*) $LiNO_3$ *d*) Sc_2O_3 *e*) CsBr *h*) Ag_2SO_4 **2.61** *a*) ClO_2^- *b*) Cl^- *c*) ClO_3^- *d*) ClO_4^- *e*) ClO^- **2.63** *a*) calcio, 2+; óxido, 2– *b*) sodio, 1+; sulfato, 2– *c*) potasio, 1+; perclorato, 1– *d*) hierro, 2+, nitrato, 1– *e*) cromo, 3+; hidróxido, 1– **2.65** *a*) óxido de litio *b*) cloruro de hierro(III) (cloruro férrico) *c*) hipoclorito de sodio *d*) sulfito de calcio *e*) hidróxido de cobre(II) (hidróxido cúprico) *f*) nitrato de hierro(II) (nitrato ferroso) *g*) acetato de calcio *h*) carbonato de cromo(III) (carbonato crómico) *i*) cromato de potasio *j*) sulfato de amonio **2.67** *a*) $Al(OH)_3$ *b*) K_2SO_4 *c*) Cu_2O *d*) $Zn(NO_3)_2$ *e*) $HgBr_2$ *f*) $Fe_2(CO_3)_3$ *g*) NaBrO **2.69** *a*) Ácido brómico *b*) ácido bromhídrico *c*) ácido fosfórico *d*) HClO *e*) HIO_3 *f*) H_2SO_3 **2.71** *a*) Hexafluoruro de azufre *b*) pentafluoruro de yodo *c*) trióxido de xenón *d*) N_2O_4 *e*) HCN *f*) P_4S_6 **2.73** *a*) $ZnCO_3$, ZnO, CO_2 *b*) HF, SiO_2, SiF_4, H_2O *c*) SO_2, H_2O, H_2SO_3 *d*) PH_3 *e*) $HClO_4$, Cd, $Cd(ClO_4)_2$ *f*) VBr_3 **2.75** *a*) Un hidrocarburo es un compuesto constituido solo por los elementos hidrógeno y carbono.

b)

```
    H   H   H   H
    |   |   |   |
H — C — C — C — C — H
    |   |   |   |
    H   H   H   H
```

Molecular: C_4H_{10}
Empírica: C_2H_5

2.77 *a*) Los grupos funcionales son grupos de átomos específicos constantes de una molécula a la siguiente. *b*) —OH.

c)

```
    H   H   H   H
    |   |   |   |
H — C — C — C — C — OH
    |   |   |   |
    H   H   H   H
```

2.79

a, *b*)

```
    H   H   H
    |   |   |
H — C — C — C — Cl
    |   |   |
    H   H   H
```

1-cloropropano

```
    H   Cl  H
    |   |   |
H — C — C — C — H
    |   |   |
    H   H   H
```

2-cloropropano

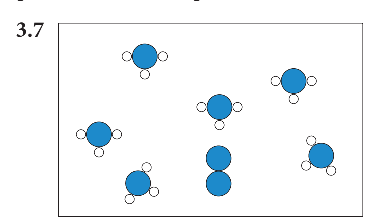
2.82 *a*) 2 protones, 1 neutrón, 2 electrones *b*) tritio, ^3H, es más masivo. *c*) Se requeriría una precisión de 1×10^{-27} g para diferenciar entre $^3H^+$ y $^3He^+$. **2.84** Arreglo A, 4.1×10^{14} átomos/cm^2 *b*) Arreglo B, 4.7×10^{14} átomos/cm^2 *c*) La razón de átomos que se mueven del arreglo B al arreglo A es 1.2 a 1. En tres dimensiones, el arreglo B conduce a una mayor densidad para el metal Rb. **2.87** *a*) $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$, $^{18}_{8}O$ *b*) Todos los isótopos son átomos del mismo elemento, oxígeno, con el mismo número atómico, 8 protones en el núcleo y 8 electrones. Se espera que sus arreglos electrónicos sean los mismos y que sus propiedades químicas sean muy similares. Cada uno tiene distinto número de neutrones, un diferente número de masa y una distinta masa atómica. **2.90** *a*) $^{69}_{31}Ga$, 31 protones, 38 neutrones; $^{71}_{31}Ga$, 31 protones, 40 neutrones *b*) $^{69}_{31}Ga$, 60.3%, $^{71}_{31}Ga$, 39.7%. **2.93** *a*) Cinco cifras significativas *b*) Un electrón es 0.05444% de la masa de un átomo de ^1H. **2.96** El estroncio es un metal alcalinotérreo, similar en propiedades químicas al calcio y al magnesio. El estroncio perjudicial imita muy cercanamente al calcio y al magnesio, así que se comporta mal cuando el cuerpo intenta emplearlo de la misma forma como utiliza al calcio y al

magnesio. **2.98** *a*) Óxido de níquel(II), 2+ *b*) óxido de manganeso(IV), 4+ *c*) óxido de cromo(III), 3+ *d*) óxido de molibdeno(VI), 6+ **2.101** *a*) Ion perbromato *b*) ion selenito *c*) AsO_4^{3-} *d*) $HTeO_4^-$ **2.104** *a*) Nitrato de potasio *b*) carbonato de sodio *c*) óxido de calcio *d*) ácido clorhídrico *e*) sulfato de magnesio *f*) hidróxido de magnesio.

CAPÍTULO 3

3.1 La ecuación *a*) es la que mejor se ajusta al diagrama. **3.3** *a*) NO_2 *b*) No, porque no se tiene manera de conocer si las fórmulas empírica y molecular son las mismas. NO_2 representa la más sencilla razón de átomos en una molécula, pero no la única fórmula molecular posible. **3.5** *a*) $C_2H_5NO_2$ *b*) 75.0 g/mol *c*) 225 g glicina *d*) porcentaje de nitrógeno en masa en la glicina es 18.7%.

3.7



$N_2 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3$. Ocho átomos de N (4 moléculas de N_2) requieren 24 átomos de H (12 moléculas de H_2) para una reacción completa. Solo están disponibles nueve moléculas de H_2, así que H_2 es el reactivo limitante. Nueve moléculas de H_2 (18 átomos de H) determinan la producción de seis moléculas de NH_3. Está en exceso una molécula de N_2. **3.9** *a*) Conservación de la masa *b*) Los subíndices en las fórmulas químicas no deberían modificarse al balancear las ecuaciones, porque al modificar el subíndice cambia la identidad del compuesto (*ley de composición constante*). *c*) $H_2O(l)$, $H_2O(g)$, NaCl(*ac*), NaCl(*s*).

3.11 *a*) $2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$

b) $N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(ac)$

c) $CH_4(g) + 4\ Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + 4\ HCl(g)$

d) $Al_4C_3(s) + 12\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ Al(OH)_3(s) + 3\ CH_4(g)$

e) $2\ C_5H_{10}O_2(l) + 13\ O_2(g) \longrightarrow 10\ CO_2(g) + 10\ H_2O(g)$

f) $2\ Fe(OH)_3(s) + 3\ H_2SO_4(ac) \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3(ac) + 6\ H_2O(l)$

g) $Mg_3N_2(s) + 4\ H_2SO_4(ac) \longrightarrow 3\ MgSO_4(ac) + (NH_4)_2SO_4(ac)$

3.13 *a*) $CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + C_2H_2(g)$

b) $2\ KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$

c) $Zn(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow ZnSO_4(ac) + H_2(g)$

d) $PCl_3(l) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(ac) + 3\ HCl(ac)$

e) $3\ H_2S(g) + 2\ Fe(OH)_3(s) \longrightarrow Fe_2S_3(s) + 6\ H_2O(g)$

3.15 *a*) Determinar la fórmula balanceando las cargas positivas y negativas en el producto iónico. Todos los compuestos iónicos son sólidos. $2\ Na(s) + Br_2(l) \longrightarrow 2\ NaBr(s)$ *b*) El segundo reactivo es $O_2(g)$. Los productos son $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. $2\ C_6H_6(l) + 15\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$

3.17 *a*) $Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow MgCl_2(s)$

b) $BaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} BaO(s) + CO_2(g)$

c) $C_8H_8(l) + 10\ O_2(g) \longrightarrow 8\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$

d) $C_2H_6O(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$

3.19 *a*) $2\ C_3H_6(g) + 9\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g)$ combustión

b) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$ descomposición

c) $C_5H_6O(l) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 5\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$ combustión

d) $N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$ combinación

e) $K_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ KOH(ac)$ combinación

3.21 *a*) 63.0 uma *b*) 158.0 uma *c*) 310.3 uma *d*) 60.1 uma *e*) 235.7 uma *f*) 392.3 uma *g*) 137.5 uma **3.23** *a*) 16.8% *b*) 16.1% *c*) 21.1% *d*) 28.8% *e*) 27.2% *f*) 26.5% **3.25** *a*) 79.2% *b*) 63.2% *c*) 64.6% **3.27** *a*) 6.022×10^{23} *b*) La masa fórmula de una sustancia en uma tiene el mismo valor numérico que la masa molar expresada en gramos. **3.29** 23 g de Na contienen 1 mol de átomos; 0.5 moles de H_2O contienen 1.5 moles de átomos; 6.0×10^{23} moléculas de N_2 contienen 2 moles de átomos. **3.31** 4.37×10^{25} kg (suponiendo que 160 lb tiene tres cifras significativas). Un mol de gente pesa 7.31 veces el peso de la Tierra. **3.33** *a*) 35.9 g $C_{12}H_{22}O_{11}$ *b*) 0.75766 mol $Zn(NO_3)_2$ *c*) 6.0×10^{17} moléculas de CH_3CH_2OH *d*) 2.47×10^{23} atomos de N **3.35** *a*) 0.373 g $(NH_4)_3PO_4$ *b*) 5.737×10^{-3} mol Cl^- *c*) 0.248 g $C_8H_{10}N_4O_2$ *d*) 387 g de colesterol/mol **3.37** *a*) Masa molar = 162.3 g *b*) 3.08×10^{-5} moles de alicina *c*) 1.86×10^{19} moléculas de alicina *d*) 3.71×10^{19} átomos de S **3.39** *a*) 2.500×10^{21} átomos de H *b*) 2.083×10^{20} moléculas de $C_6H_{12}O_6$ *c*) 3.460×10^{-4} moles de $C_6H_{12}O_6$ *d*) 0.06227 g de $C_6H_{12}O_6$ **3.41** 3.2×10^{-8} mol C_2H_3Cl/L; 1.9×10^{16} moléculas/L **3.43** *a*) C_2H_6O *b*) Fe_2O_3 *c*) CH_2O **3.45** *a*) $CSCl_2$ *b*) C_3OF_6 *c*) Na_3AlF_6 **3.47** 31 g/mol **3.49** *a*) C_6H_{12} *b*) NH_2Cl **3.51** *a*) Fórmula empírica, CH; fórmula molecular, C_8H_8 *b*) fórmula empírica, $C_4H_5N_2O$; fórmula molecular, $C_8H_{10}N_4O_2$ *c*) fórmula empírica y fórmula molecular, $NaC_5H_8O_4N$ **3.53** *a*) C_7H_8 *b*) Las fórmulas empírica y molecular son $C_{10}H_{20}O$. **3.55** La fórmula molecular del modelo es $C_8H_{16}O_2$, la cual corresponde a una fórmula empírica de C_4H_8O. Los resultados del análisis de la combustión son consistentes con su fórmula empírica. **3.57** $x = 10$; $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ **3.59** Si la ecuación no está balanceada, las razones de moles deducidas de los coeficientes serán incorrectas y conducirán a cálculos erróneos de cantidades de productos. **3.61** *a*) 2.40 mol HF *b*) 5.25 g NaF *c*) 0.610 g Na_2SiO_3 **3.63** *a*) $Al(OH)_3(s) + 3\ HCl(ac) \longrightarrow AlCl_3(ac) + 3\ H_2O(l)$ *b*) 0.701 g de HCl *c*) 0.855 g de $AlCl_3$; 0.347 g de H_2O *d*) Masa de los reactivos = 0.500 g + 0.701 g = 1.201 g; masa de los productos = 0.855 g + 0.347 g = 1.202 g. La masa se conserva, dentro de la precisión de los datos. **3.65** *a*) $Al_2S_3(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Al(OH)_3(s) + 3\ H_2S(g)$ *b*) 14.7 g $Al(OH)_3$ **3.67** *a*) 2.25 moles de N_2 *b*) 15.5 g de NaN_3 *c*) 548 g de NaN_3 **3.69** *a*) 5.50×10^{-3} moles de Al *b*) 1.47 g de $AlBr_3$ **3.71** *a*) El *reactivo limitante* determina el número máximo de moles de producto resultantes de una reacción química; cualquier otro reactivo es un *reactivo en exceso*. *b*) El reactivo limitante regula la cantidad de productos porque se utiliza por completo durante la reacción; no se puede elaborar más producto cuando no está disponible uno de los reactivos. *c*) Las razones de combinación son razones de moléculas y de moles. Como diferentes moléculas tienen distintas masas, comparar las masas iniciales de los reactivos no aporta una comparación de los números de moléculas o de moles. **3.73** *a*) 2255 bicicletas *b*) 50 rines de sobra, 305 ruedas de sobra *c*) los manubrios **3.75** NaOH es el reactivo limitante; pueden producirse 0.925 moles de Na_2CO_3; quedan 0.075 moles de CO_2. **3.77** *a*) $NaHCO_3$ es el reactivo limitante. *b*) 0.524 g de CO_2 *c*) quedan 0.238 g de ácido cítrico **3.79** 0.00 g de $AgNO_3$ (reactivo limitante), 1.94 g de Na_2CO_3, 4.06 g de Ag_2CO_3, 2.50 g de $NaNO_3$ **3.81** *a*) La producción teórica es 60.3 g de C_6H_5Br. *b*) 70.1% de producción **3.83** Producción real de 28 g de S_8 **3.85** *a*) $C_2H_4O_2(l) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$ *b*) $Ca(OH)_2(s) \longrightarrow CaO(s) + H_2O(g)$ *c*) $Ni(s) + Cl_2(g) \longrightarrow NiCl_2(s)$ **3.89** *a*) 8×10^{-20} g de Si *b*) 2×10^3 átomos de Si (con dos cifras significativas, 1700 átomos de Si) *c*) 1×10^3 átomos de Ge (con dos cifras significativas, 1500 átomos de Ge) **3.93** $C_8H_8O_3$ **3.97** *a*) 1.19×10^{-5} moles de NaI *b*) 8.1×10^{-3} g de NaI **3.101** 7.5 moles de H_2 y 4.5 moles de N_2 presentes inicialmente **3.105** 6.46×10^{24} átomos de O **3.107** *a*) 88 kg de CO_2 *b*) 4×10^2 (400) kg de CO_2 **3.109** *a*) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$; $SO_2(g) + CaO(s) \longrightarrow CaSO_3(s)$ *b*) 7.9×10^7 g de CaO *c*) 1.7×10^8 g de $CaSO_3$.

CAPÍTULO 4

4.1 El diagrama *c*) representa al Li_2SO_4 **4.3** *a*) El HCOOH es un electrolito débil. *b*) El HNO_3 es un electrolito fuerte. *c*) El CH_3CH_2OH es un no electrolito. **4.5** $BaCl_2$ **4.7** *b*) NO_3^- y *c*) los NH_4^+ siempre serán iones espectadores. **4.9** En una reacción rédox, los electrones se transfieren de la sustancia oxidada a la sustancia reducida. En una reacción ácido-base, los protones se transfieren de un ácido a una base. **4.11** No. Las disoluciones de electrolitos conducen electricidad porque los iones disueltos llevan carga a través de la disolución de un electrodo al otro. **4.13** Aunque las moléculas de H_2O son eléctricamente neutras, existe una desigual distribución de electrones en la molécula. Los extremos parcialmente positivos de las moléculas de H_2O son atraídos hacia los aniones en el sólido,

mientras que los extremos parcialmente negativos son atraídos hacia los cationes. Así, los cationes y los aniones en un sólido iónico son rodeados y separados (disueltos) por el H_2O. No es de esperarse que los compuestos iónicos sean solubles en líquidos moleculares como $Br_2(l)$ o $Hg(l)$. Existe una distribución de carga simétrica en los átomos de Hg y en las moléculas de Br_2, así que no hay fuerzas de atracción para estabilizar los iones separados de un sólido iónico. **4.15** *a*) $ZnCl_2(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac)$ *b*) $HNO_3(ac) \longrightarrow H^+(ac) + NO_3^-(ac)$ *c*) $(NH_4)_2SO_4(ac) \longrightarrow 2\ NH_4^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$ *d*) $Ca(OH)_2(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac)$ **4.17** HCOOH moléculas de H^+ iones y $HCOO^-$ iones; $HCOOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCOO^-(ac)$ **4.19** *a*) Soluble *b*) insoluble *c*) soluble *d*) soluble *e*) soluble **4.21** *a*) $Na_2CO_3(ac) + 2\ AgNO_3(ac) \longrightarrow Ag_2CO_3(s) + 2\ NaNO_3(ac)$ *b*) No hay precipitado *c*) $FeSO_4(ac) + Pb(NO_3)_2(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + Fe(NO_3)_2(ac)$ **4.23** *a*) Na^+, SO_4^{2-} *b*) Na^+, NO_3^- *c*) NH_4^+, Cl^- **4.25** La disolución contiene Pb^{2+}.
4.27

Compuesto	$Ba(NO_3)_2$ (Resultado)	NaCl (Resultado)
$AgNO_3(ac)$	No ppb	AgCl ppb
$CaCl_2(ac)$	No ppb	No ppb
$Al_2(SO_4)_3(ac)$	$BaSO_4$ ppb	No ppb

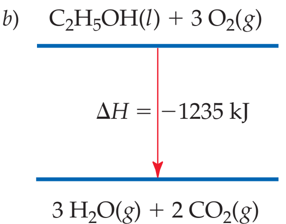
Esta secuencia de pruebas definitivamente identificaría el contenido de la botella. **4.29** El LiOH es una base fuerte, el HI es un ácido fuerte y CH_3OH es un compuesto molecular no electrolito. El ácido fuerte HI tendrá la mayor concentración de protones solvatados. **4.31** *a*) Un ácido monoprótico tiene un H ionizable (ácido), mientras que un diprótico tiene dos. *b*) Un ácido fuerte es completamente ionizado en disolución acuosa, mientras que en un ácido débil solo una fracción de sus moléculas se ioniza. *c*) Un ácido es un donador de H^+, y una base es un receptor de H^+. **4.33** Cuando cada uno de los ácidos de la tabla 4.2 se disocia, los aniones formados son los mismos que normalmente forman los compuestos iónicos solubles (tabla 4.1). La única excepción es el acetato, CH_3COO^-, el anión de un ácido débil. **4.35** *a*) Ácido, mezcla de iones y de moléculas (electrolito débil) *b*) ninguno de los anteriores, enteramente moléculas (no electrolito) *c*) sal, totalmente iones (electrolito fuerte) *d*) base, enteramente iones (electrolito fuerte) **4.37** *a*) H_2SO_3, electrolito débil *b*) C_2H_5OH, no electrolito *c*) NH_3, electrolito débil *d*) $KClO_3$, electrolito fuerte *e*) $Cu(NO_3)_2$, electrolito fuerte.
4.39 *a*) $2\ HBr(ac) + Ca(OH)_2(ac) \longrightarrow CaBr_2(ac) + 2\ H_2O(l)$; $H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$ *b*) $Cu(OH)_2(s) + 2\ HClO_4(ac) \longrightarrow Cu(ClO_4)_2(ac) + 2\ H_2O(l)$; $Cu(OH)_2(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + Cu^{2+}(ac)$ *c*) $Al(OH)_3(s) + 3\ HNO_3(ac) \longrightarrow Al(NO_3)_3(ac) + 3\ H_2O(l)$; $Al(OH)_3(s) + 3\ H^+(ac) \longrightarrow 3\ H_2O(l) + Al^{3+}(ac)$ **4.41** *a*) $CdS(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow CdSO_4(ac) + H_2S(g)$; $CdS(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow H_2S(g) + Cd^{2+}(ac)$
b) $MgCO_3(s) + 2\ HClO_4(ac) \longrightarrow Mg(ClO_4)_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$; $MgCO_3(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g) + Mg^{2+}(ac)$
4.43 *a*) $MgCO_3(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$; $MgCO_3(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$; $MgO(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2O(l)$; $MgO(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2O(l)$; $Mg(OH)_2(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + 2\ H_2O(l)$; $Mg(OH)_2(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\ H_2O(l)$ *b*) Sí. La reacción que involucra al carbonato de magnesio, $MgCO_3(s)$, produce $CO_2(g)$, el cual aparece como burbujas. Las otras dos reacciones son tranquilas. *c*) Si en cada caso se adiciona un exceso de $HCl(ac)$, la identidad de los iones en la disolución producto transparente es la misma. Los iones son $Mg^{2+}(ac)$; $Cl^-(ac)$; y $H^+(ac)$. **4.45** *a*) En términos de la transferencia de electrones, la oxidación es la pérdida de electrones por una sustancia, y reducción es la ganancia de electrones. *b*) En relación con los números de oxidación, cuando una sustancia se oxida, aumenta su número de oxidación. Cuando una sustancia se reduce, disminuye su número de oxidación. **4.47** Los metales en la región A son más fáciles de oxidar. Los no metales en la región D son los menos fáciles de oxidar.

4.49 *a*) +4 *b*) +4 *c*) +7 *d*) +1 *e*) 0 *f*) −1
4.51 *a*) $N_2 \longrightarrow 2\ NH_3$, N se reduce; $3\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3$, H se oxida *b*) $Fe^{2+} \longrightarrow Fe$, Fe se reduce; $Al \longrightarrow Al^{3+}$, Al se oxida *c*) $Cl_2 \longrightarrow 2\ Cl^-$, Cl se reduce; $2\ I^- \longrightarrow I_2$ I se oxida *d*) $S^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$, S se oxida; $H_2O_2 \longrightarrow H_2O$, O se reduce
4.53 *a*) $Mn(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow MnSO_4(ac) + H_2(g)$; $Mn(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + H_2(g)$
b) $2\ Cr(s) + 6\ HBr(ac) \longrightarrow 2\ CrBr_3(ac) + 3\ H_2(g)$; $2\ Cr(s) + 6\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 3\ H_2(g)$
c) $Sn(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow SnCl_2(ac) + H_2(g)$; $Sn(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + H_2(g)$
d) $2\ Al(s) + 6\ HCOOH(ac) \longrightarrow 2\ Al(HCOO)_3(ac) + 3\ H_2(g)$; $2\ Al(s) + 6\ HCOOH(ac) \longrightarrow 2\ Al^{3+}(ac) + 6\ HCOO^-(ac) + 3\ H_2(g)$
4.55 *a*) $Fe(s) + Cu(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Fe(NO_3)_2(ac) + Cu(s)$ *b*) NR *c*) $Sn(s) + 2\ HBr(ac) \longrightarrow SnBr_2(ac) + H_2(g)$ *d*) NR *e*) $2\ Al(s) + 3\ CoSO_4(ac) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3(ac) + 3\ Co(s)$
4.57 *a*) i. $Zn(s) + Cd^{2+}(ac) \longrightarrow Cd(s) + Zn^{2+}(ac)$; ii. $Cd(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow Ni(s) + Cd^{2+}(ac)$ *b*) El Cd está entre Zn y Ni en la serie de actividad. c) Colocar una tira de hierro en $CdCl_2(ac)$. Si se deposita $Cd(s)$, el Cd es menos activo que el Fe; si no hay reacción, el Cd será más activo que el Fe. Realizar la misma prueba con Co si Cd es menos activo que el Fe o con Cr si Cd es más activo que el Fe. **4.59** *a*) Intensiva; la razón entre la cantidad de soluto y el número total de disolución es la misma, sin importar cuánta disolución esté presente. *b*) El término 0.50 moles de HCl define una cantidad (~18 g) de la sustancia pura HCl. El término HCl 0.50 *M* es una razón; indica que hay 0.50 moles del soluto HCl en 1.0 litro de disolución. **4.61** *a*) 1.17 *M* de $ZnCl_2$ *b*) 0.158 moles de HNO_3 *c*) 54.2 mL de NaOH 6.00 *M* **4.63** 16 g $Na^+(ac)$ **4.65** BAC de 0.08 = 0.02 *M* CH_3CH_2OH (alcohol) **4.67** *a*) 5.21 g de KBr *b*) $Ca(NO_3)_2$ 0.06537 M *c*) 10.2 mL de Na_3PO_4 1.50 *M* **4.69** *a*) K_2CrO_4 0.15 *M* tiene la más alta concentración de K^+. *b*) 30.0 mL de K_2CrO_4 0.15 *M* tiene más iones K^+. **4.71** *a*) 0.25 *M* Na^+, 0.25 *M* NO_3^- *b*) 1.3×10^{-2} *M* Mg^{2+}, 1.3×10^{-2} *M* SO_4^{2-} *c*) 0.0150 *M* $C_6H_{12}O_6$ *d*) 0.111 *M* Na^+, 0.111 *M* Cl^-, 0.0292 *M* NH_4^+, 0.0146 *M* CO_3^{2-} **4.73** *a*) 16.9 mL 14.8 *M* NH_3 *b*) 0.296 *M* NH_3 **4.75** *a*) Agregar 21.4 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$ a un matraz volumétrico de 250 mL, disolver en un pequeño volumen de agua, y agregar agua hasta la marca en el cuello del matraz. Agitar para así asegurar una mezcla total. *b*) Enjuagar, limpiar y llenar la bureta de 50 mL con 1.50 *M* de $C_{12}H_{22}O_{11}$. Disponer 23.3 mL de esta disolución en un contenedor volumétrico de 350 mL, agregar agua hasta la marca y mezclar. **4.77** 1.398 *M* CH_3COOH **4.79** 0.227 g KCl **4.81** *a*) 38.0 mL de 0.115 *M* $HClO_4$ *b*) 769 mL de 0.128 *M* HCl *c*) 0.408 *M* $AgNO_3$ *d*) 0.275 g KOH **4.83** 27 g $NaHCO_3$ **4.85** *a*) La masa molar del hidróxido metálico es 103 g/mol. *b*) Rb^+ **4.87** *a*) $NiSO_4(ac) + 2\ KOH(ac) \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + K_2SO_4(ac)$ *b*) $Ni(OH)_2$ *c*) KOH es el reactivo limitante. *d*) 0.927 g de $Ni(OH)_2$ *e*) 0.667 *M* $K^+(ac)$ al 0.100 *M* $SO_4^{2-}(ac)$ **4.89** 91.40% $Mg(OH)_2$ **4.92** El precipitado es $CdS(s)$. El $Na^+(ac)$ y el (*ac*) permanecen en disolución, junto con cualquier exceso de iones reactivos. La ecuación iónica neta es $Cd^{2+}(ac) + S^{2-}(ac) \longrightarrow CdS(s)$. **4.94** *a*, *b*) Exp. 1: NR; Exp. 2: $2\ Ag^+(ac) + CrO_4^{2-}(ac) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s)$ precipitado rojo; Exp. 3: $2\ Ca^{2+}(ac) + CrO_4^{2-}(ac) \longrightarrow CaCrO_4(s)$ precipitado amarillo; Exp. 4: $2\ Ag^+(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow Ag_2C_2O_4(s)$ precipitado blanco; Exp. 5: $Ca^{2+}(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow CaC_2O_4(s)$ precipitado blanco; Exp. 6: $Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s)$ precipitado blanco. **4.96** $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$. *a*) reacción rédox *b*) N se oxida, O se reduce. $2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$. *a*) reacción rédox *b*) N se oxida, O se reduce. $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(ac) + NO(g)$. *a*) reacción rédox *b*) N se reduce y se oxida. **4.99** 1.42 *M* KBr **4.100** *a*) 2.2×10^{-9} *M* Na^+ *b*) 1.3×10^{12} Na^+ iones **4.103** *a*) 1.718 *M* $Sr(OH)_2$ *b*) $2\ HNO_3(ac) + Sr(OH)_2(s) \longrightarrow Sr(NO_3)_2(ac) + 2\ H_2O(l)$ *c*) 2.61 *M* HNO_3 **4.106** *a*) La masa molar del ácido es 136 g/mol. *b*) La fórmula molecular es $C_8H_8O_2$. **4.109** *a*) $Mg(OH)_2(s) + 2\ HNO_3(ac) \longrightarrow Mg(NO_3)_2(ac) + 2\ H_2O(l)$ *b*) El HNO_3 es el reactivo limitante. *c*) Están presentes 0.0923 moles de $Mg(OH)_2$, 0 moles de HNO_3 y 0.00250 moles de $Mg(NO_3)_2$. **4.112** 1.766% Cl^- por masa **4.114** 1.5×10^{-5} g de Na_3AsO_4 en 1.00 L de H_2O.

CAPÍTULO 5

5.1 *a*) Conforme el libro cae, la energía potencial disminuye y la energía cinética se incrementa. *b*) 71 J, suponiendo que no existe transferencia de energía como calor *c*) Un libro más pesado que cae del mismo estante tiene mayor energía cinética cuando golpea el suelo. **5.5** *a*) No. La distancia recorrida a la cima de una montaña depende de la trayectoria seguida por el caminante. La distancia es una función de trayectoria, no una función de estado. *b*) Sí. El cambio en la elevación solo depende de la localización del campamento base y de la altura de la montaña, no de la ruta hacia la cima. El cambio en la elevación es una función de estado, no una función de trayectoria. **5.8** *a*) El signo de w es (+). *b*) La energía interna del sistema se incrementa durante el cambio; el signo de ΔE es (+). **5.11** *a*) $\Delta H_A = \Delta H_B + \Delta H_C$. El diagrama y la ecuación muestran que el cambio de entalpía neto para un proceso es independiente de la trayectoria, y que ΔH es una función de estado. *b*) $\Delta H_Z = \Delta H_X + \Delta H_Y$. *c*) La ley de Hess establece que el cambio de entalpía para una reacción neta Z es la suma de los cambios de entalpía para las etapas X y Y, sin importar si la reacción realmente ocurre por esta trayectoria. Los diagramas son un enunciado visual de la ley de Hess. **5.13** Un objeto puede tener energía en virtud de su movimiento o de su posición. La energía cinética depende de la masa del objeto y de su velocidad. La energía potencial depende de la posición del objeto con respecto al cuerpo de interacción. **5.15** *a*) 1.9×10^5 J *b*) 4.6×10^4 cal *c*) Conforme el auto se frena en un alto, su velocidad (y por lo tanto, su energía cinética) cae a cero. La energía cinética del automóvil se transfiere principalmente a la fricción entre los frenos y las ruedas, y también a la deformación de la llanta y la fricción entre el neumático y el camino. **5.17** 1 Btu = 1054 J **5.19** *a*) El *sistema* es la parte bien definida del universo cuyos cambios de energía están bajo estudio. *b*) Un *sistema cerrado* puede intercambiar calor, pero no masa, con su entorno. *c*) El entorno es cualquier parte del universo que no pertenezca al sistema. **5.21** *a*) Trabajo es una fuerza aplicada a lo largo de una distancia. *b*) La cantidad de trabajo realizado es la magnitud de la fuerza por la distancia durante la cual se aplicó, $w = F \times d$. **5.23** *a*) Gravedad; se realiza trabajo porque la fuerza de gravedad es opuesta y el lápiz es levantado. *b*) Fuerza mecánica; se realiza trabajo porque la fuerza del resorte enrollado es opuesta a medida que el resorte se comprime durante una distancia. **5.25** *a*) En cualquier cambio químico o físico, la energía no se crea ni se destruye; la energía se conserva. *b*) La energía interna (E) de un sistema es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de los componentes del sistema. *c*) La energía interna de un sistema cerrado se incrementa cuando se realiza trabajo sobre el sistema y se transfiere calor a este. **5.27** *a*) $\Delta E = -0.077$ kJ, endotérmico *b*) $\Delta E = -22.1$ kJ, exotérmico *c*) $\Delta E = 7.25$ kJ, endotérmico **5.29** *a*) En el caso 2 no se realiza trabajo sobre el sistema, así que el gas absorberá la mayor parte de la energía en forma de calor; en el caso 2 el gas tendrá la temperatura más alta. *b*) En el caso 2 $w = 0$ y $q = 100$ J. En el caso 1 la energía se utilizará para efectuar trabajo sobre el entorno ($-w$), pero algo de ella se absorberá como calor ($+q$). *c*) ΔE es mayor para el caso 2 porque los 100 J incrementan la energía interna del sistema en lugar de que una parte de la energía realice trabajo sobre el entorno. **5.31** *a*) Una *función de estado* es una propiedad que solo depende del estado físico (presión, temperatura, etcétera) del sistema, y no de la ruta empleada para lograr el estado presente. *b*) La energía interna es una función de estado; el calor no es una función de estado. *c*) El volumen es una función de estado. El volumen de un sistema solo depende de las condiciones (presión, temperatura, cantidad de sustancia), no de la trayectoria o del método empleado para establecer ese volumen. **5.33** *a*) Por lo general, es más fácil medir ΔH que ΔE porque a presión constante, $\Delta H = q_p$. El flujo de calor asociado con un proceso a presión constante se puede medir fácilmente como un cambio en la temperatura, mientras que medir ΔE requiere una manera de medir q y w. *b*) H es una cantidad estática que solo depende de las condiciones específicas del sistema. q es un cambio de energía que, en el caso general, depende de cómo sucede. Se puede igualar el cambio en entalpía, ΔH, con el calor, q_p, solo para las condiciones específicas de presión constante y exclusivamente trabajo *P*-*V*. *c*) El proceso es endotérmico. **5.35** A presión constante, $\Delta E = \Delta H - P\,\Delta V$. Deben conocerse los valores de P y ΔV o de T y Δn para calcular ΔE a partir de ΔH. **5.37** $\Delta E = 1.47$ kJ; $\Delta H = 0.824$ kJ **5.39** *a*) $C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 3\,H_2O + 2\,CO_2(g)$, $\Delta H = -1235$ kJ

b)



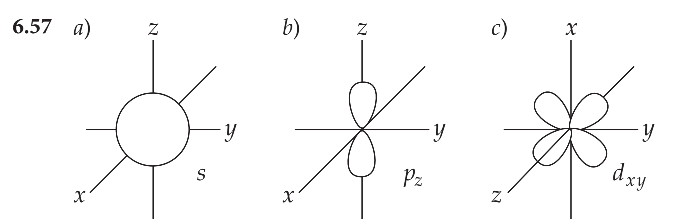
5.41 *a*) $\Delta H = -142.3$ kJ/mol $O_3(g)$ *b*) 2 $O_3(g)$ tiene la entalpía más alta. **5.43** *a*) Exotérmico *b*) −87.9 kJ de calor transferido *c*) 15.7 g de MgO producido *d*) 602 kJ de calor absorbido **5.45** *a*) −29.5 kJ *b*) −4.11 kJ *c*) 60.6 J **5.47** *a*) $\Delta H = 726.5$ kJ *b*) $\Delta H = -1453$ kJ *c*) La reacción directa exotérmica tiene más probabilidad de ser termodinámicamente favorecida. *d*) La vaporización es endotérmica. Si el producto fuera $H_2O(g)$, la reacción sería más endotérmica y tendría un ΔH menos negativo. **5.49** *a*) J/mol-°C o J/mol-K *b*) J/g-°C o J/g-K *c*) Para calcular la capacidad calorífica a partir del calor específico, debe conocerse la masa del trozo particular de tubo de cobre. **5.51** *a*) 4.184 J/g-K *b*) 75.40 J/mol-°C *c*) 774 J/°C *d*) 904 kJ **5.53** *a*) 2.66×10^3 J *b*) Se necesitará más calor para incrementar la temperatura de un mol de octano, $C_8H_{18}(l)$, por una cierta cantidad que para aumentar la temperatura de un mol de agua, $H_2O(l)$, por la misma cantidad. **5.55** $\Delta H = -44.4$ kJ/mol NaOH **5.57** $\Delta H_{rxn} = -25.5$ kJ/g de $C_6H_4O_2$ o -2.75×10^3 kJ/mol de $C_6H_4O_2$ **5.59** *a*) Capacidad calorífica del calorímetro completo = 14.4 kJ/°C *b*) 7.56 °C **5.61** La ley de Hess es una consecuencia del hecho de que la entalpía es una función de estado. Como ΔH es independiente de la trayectoria, se puede describir el proceso mediante cualquier serie de etapas que se suma al proceso general. ΔH para el proceso es la suma de los valores de ΔH para las etapas. **5.63** $\Delta H = -1300.0$ kJ **5.65** $\Delta H = -2.49 \times 10^3$ kJ **5.67** *a*) Las *condiciones estándar* para los cambios de entalpía son $P = 1$ atm y alguna temperatura común, generalmente 298 K. *b*) La entalpía de formación es el cambio de entalpía que ocurre cuando un compuesto se forma a partir de sus elementos componentes. *c*) La *entalpía de formación estándar* ΔH_f° es el cambio de entalpía que acompaña a la formación de un mol de una sustancia a partir de los elementos en sus estados estándar. **5.69** a) $\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)$, $\Delta H_f^\circ = 33.84$ kJ *b*) $S(s) + 3/2\,O_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$, $\Delta H_f^\circ = -395.2$ kJ *c*) $Na(s) + \frac{1}{2}Br_2(l) \longrightarrow NaBr(s)$, $\Delta H_f^\circ = -361.4$ kJ *d*) $Pb(s) + N_2(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow Pb(NO_3)_2(s)$, $\Delta H_f^\circ = -451.9$ kJ **5.71** $\Delta H^\circ_{rxn} = -847.6$ kJ **5.73** *a*) $\Delta H^\circ_{rxn} = -196.6$ kJ *b*) $\Delta H^\circ_{rxn} = 37.1$ kJ *c*) $\Delta H^\circ_{rxn} = -976.94$ kJ *d*) $\Delta H^\circ_{rxn} = -68.3$ kJ **5.75** $\Delta H_f^\circ = -248$ kJ **5.77** *a*) $C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(g)$, $\Delta H = -5064.9$ kJ *b*) $8C(s, \text{grafito}) + 9\,H_2(g) \longrightarrow C_8H_{18}(l)$ *c*) $\Delta H_f^\circ = -259.5$ kJ **5.79** *a*) $C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$ *b*) $\Delta H^\circ_{rxn} = -1234.8$ kJ *c*) 2.11×10^4 kJ/L de calor producido *d*) 0.071284 g CO_2/kJ calor emitido **5.81** *a*) El valor de combustible es la cantidad de energía producida cuando se quema 1 g de una sustancia (combustible). *b*) 5 g de grasa *c*) Estos productos del metabolismo son expulsados como desechos por medio del tracto digestivo, $H_2O(l)$ principalmente en orina y heces, y $CO_2(g)$ como gas. **5.83** 108 o 1×10^2 Cal/porción *b*) El sodio no contribuye al contenido de calorías de la comida porque el cuerpo no lo metaboliza. **5.85** 59.7 Cal **5.87** *a*) $\Delta H_{comb} = -1850$ kJ/mol de C_3H_4, −1926 kJ/mol de C_3H_6, −2044 kJ/mol de C_3H_8 *b*) $\Delta H_{comb} = -4.616 \times 10^4$ kJ/kg de C_3H_4, -4.578×10^4 kJ/kg de C_3H_6, -4.635×10^4 kJ/kg C_3H_8 *c*) Estas tres sustancias producen casi idénticas cantidades de calor por unidad de masa, pero el propano es marginalmente más alto que los otros dos. **5.89** 1×10^{12} kg $C_6H_{12}O_6$/año **5.91** *a*) 469.4 m/s *b*) 5.124×10^{-21} J *c*) 3.086 kJ/mol **5.93** La espontánea reacción de la bolsa de aire es probablemente exotérmica, con $-\Delta H$ y, por lo tanto, $-q$. Cuando la bolsa se infla, el sistema realiza trabajo, así que el signo de w también es negativo. **5.97** $\Delta H = 38.95$ kJ; $\Delta E = 36.48$ kJ **5.102** *a*) $\Delta H^\circ_{rxn} = -353.0$ kJ *b*) Se necesitan 1.2 g de Mg **5.106** *a*) $\Delta H^\circ = -631.3$ kJ *b*) 3 moles de gas acetileno tienen mayor entalpía. *c*) Los valores de combustible son 50 kJ/g de $C_2H_2(g)$, 42 kJ/g $C_6H_6(l)$. **5.109** Si todo el trabajo se utiliza para incrementar la energía potencial del hombre, para subir las escaleras se emplean 58 Cal y esto no compensará la orden extra de 245 Cal de papas a la francesa. (Más de 58 Cal se requerirán para subir las escaleras porque algo de energía se utiliza para mover los miembros y alguna otra se pierde como calor).

5.112 *a*) 1.479×10^{-18} J/molécula *b*) 1×10^{-15} J/fotón. El rayo X tiene aproximadamente 1000 veces más energía que la producida por la combustión de 1 molécula de $CH_4(g)$. **5.114** *a*) $\Delta H°$ para la neutralización de los ácidos es HNO_3, −55.8 kJ; HCl, −56.1 kJ; NH_4^+, −4.1 kJ. *b*) $H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$ es la ecuación iónica neta para las primeras dos reacciones. $NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow NH_3(ac) + H_2O(l)$ *c*) Los valores de $\Delta H°$ para las primeras dos reacciones son casi idénticas, −55.8 kJ y −56.1 kJ. Como los iones espectadores no cambian durante una reacción y esas dos reacciones tienen la misma ecuación iónica neta, entonces no es de sorprender que ambas tengan el mismo $\Delta H°$. *d*) Los ácidos débiles están más dispuestos que los ácidos débiles a donar H^+. La neutralización de los dos ácidos fuertes es energéticamente favorable, mientras que la tercera reacción apenas es así. El NH_4^+ es probablemente un ácido débil. **5.116** *a*) $\Delta H° = -65.7$ kJ *b*) $\Delta H°$ para la ecuación molecular completa será el mismo que para la ecuación iónica neta. Como el cambio de entropía global es la entalpía de los productos menos la entalpía de los reactivos, entonces se cancelan las contribuciones de los iones espectadores. *c*) $\Delta H_f°$ para $AgNO_3(ac)$ es −100.4 kJ/mol.

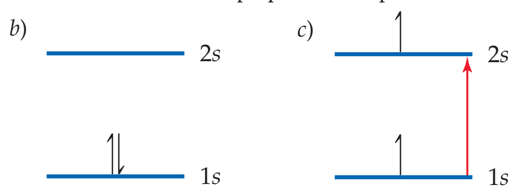
CAPÍTULO 6

6.2 *a*) 0.1 m o 10 cm *b*) No. La radiación visible tiene longitudes de onda mucho más cortas que 0.1 m. *c*) La energía y la longitud de onda son inversamente proporcionales. Los fotones de la radiación más larga, 0.1 m, tienen menos energía que los fotones visibles. *d*) La radiación con $\lambda = 0.1$ m está en la porción baja de la región de microondas. **6.5** *a*) Aumenta *b*) disminuye *c*) la luz del tubo de descarga de hidrógeno es un espectro de líneas, así que no todas las longitudes de onda visibles estarán en nuestro "arcoíris de descarga de hidrógeno". Partiendo desde adentro, el arcoíris será violeta, luego azul y azul verdoso. Después de un espacio, la banda final será roja. **6.8** *a*) 1 *b*) *p* *c*) Para la capa $n = 4$, los lóbulos en la representación de contorno se extenderían a lo largo del eje *y*. **6.11** *a*) Metros *b*) 1/segundo *c*) metros/segundo **6.13** *a*) Verdadero *b*) Falso. La luz ultravioleta tiene longitudes de onda más cortas que la luz visible. *c*) Falso. Los rayos X viajan a la misma velocidad que las microondas. *d*) Falso. La radiación electromagnética y las ondas sonoras viajan a distintas velocidades. **6.15** Longitud de onda de rayos X < ultravioleta < luz verde < luz roja < infrarrojo < ondas de radio **6.17** *a*) 3.0×10^{13} s^{-1} *b*) 5.45×10^{-7} m = 545 nm *c*) La radiación en *b*) es visible; la radiación en *a*) no lo es. *d*) 1.50×10^4 m **6.19** 5.64×10^{14} s^{-1}; verde. **6.21** Cuantización significa que los cambios de energía solo pueden ocurrir en ciertos incrementos permitidos. Si el cuanto del crecimiento humano es un pie, entonces el crecimiento sucede instantáneamente en incrementos de un pie. El niño experimentaría oleadas de crecimiento equivalentes a un pie; su altura solo puede cambiar por incrementos de un pie. **6.23** *a*) 4.47×10^{-21} J *b*) 6.17×10^{-19} J *c*) 69.2 nm **6.25** *a*) $\lambda = 3.3$ μm, $E = 6.0 \times 10^{-20}$ J; $\lambda = 0.154$ nm, $E = 1.29 \times 10^{-15}$ J *b*) El fotón de 3.3 μm está en la región infrarroja y el fotón de 0.154 nm se encuentra en la región de rayos X; el fotón de rayos X tiene la mayor energía. **6.27** *a*) 6.11×10^{-19} J/fotón *b*) 368 kJ/mol *c*) 1.64×10^{15} fotones *d*) 368 kJ/mol **6.29** *a*) La radiación de $\sim 1 \times 10^{-6}$ m está en la porción infrarroja del espectro. *b*) 8.1×10^{16} fotones/s **6.31** *a*) $E_{mín} = 7.22 \times 10^{-19}$ J *b*) $\lambda = 275$ nm *c*) $E_{120} = 1.66 \times 10^{-18}$ J. El exceso de energía del fotón de 120 nm se convierte en energía cinética del electrón emitido. $E_k = 9.3 \times 10^{-19}$ J/electrón. **6.33** Cuando se aplica a átomos, el concepto de energías cuantizadas significa que solo están permitidos ciertos valores de ΔE, los cuales están representados por las líneas en el espectro de emisión de átomos excitados. **6.35** *a*) Emitido *b*) absorbido *c*) emitido **6.37** *a*) $E_2 = -5.45 \times 10^{-19}$ J; $E_6 = -0.606 \times 10^{-19}$ J; $\Delta E = 4.84 \times 10^{-19}$ J; $\lambda = 410$ nm *b*) visible, violeta **6.39** *a*) Solamente las líneas con $n_f = 2$ representan los valores de ΔE y las longitudes de onda quedan en la porción visible del espectro. Las líneas con $n_f = 1$ tienen longitudes de onda más cortas y las líneas con $n_f > 2$ tienen longitudes de onda más largas que la radiación visible. *b*) $n_i = 3$, $n_f = 2$; $\lambda = 6.56 \times 10^{-7}$ m; esta es la línea roja en 656 nm. $n_i = 4$, $n_f = 2$; $\lambda = 4.86 \times 10^{-7}$ m; esta es la línea azul verdosa en 486 nm. $n_i = 5$, $n_f = 2$; $\lambda = 4.43 \times 10^{-7}$ m; esta es la línea azul violeta en 434 nm. **6.41** *a*) Región ultravioleta *b*) $n_i = 6$, $n_f = 1$ **6.43** *a*) $\lambda = 5.6 \times 10^{-37}$ m *b*) $\lambda = 2.65 \times 10^{-34}$ m *c*) $\lambda = 2.3 \times 10^{-13}$ m *d*) $\lambda = 1.51 \times 10^{-11}$ m **6.45** 4.14×10^3 m/s **6.47** *a*) $\Delta x \geq 4 \times 10^{-27}$ m *b*) $\Delta x \geq 3 \times 10^{-10}$ m **6.49** *a*) El principio de incertidumbre establece que existe un límite para la precisión con que pueden medirse simultáneamente la posición y el momento (cantidad relacionada con la energía) de un electrón. El modelo de Bohr establece que los electrones se mueven alrededor del núcleo en órbitas circulares precisas de radio y energías conocidos. Esto viola el principio de incertidumbre. *b*) De Broglie estableció que los electrones muestran propiedades de partículas y de ondas, y que cada partícula en movimiento tiene una onda asociada. Una función de onda es la descripción matemática de la onda de materia de un electrón. *c*) A pesar de que no podemos predecir la ubicación exacta de un electrón en un estado de energía permitida, es posible determinar la probabilidad de encontrar un electrón en una posición particular. Este conocimiento estadístico de la ubicación del electrón es la *densidad de probabilidad* y es una función de Ψ^2, el cuadrado de la función de onda Ψ. **6.51** a) $n = 4$, $l = 3, 2, 1, 0$ *b*) $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ *c*) $m_l = 2$, $l \geq 2$ o $l = 2, 3$ o 4 **6.53** *a*) 3*p*: $n = 3$, $l = 1$ *b*) 2*s*: $n = 2$, $l = 0$ *c*) 4*f*: $n = 4$, $l = 3$ *d*) 5*d*: $n = 5$, $l = 2$ **6.55** *a*) imposible, 1*p* *b*) posible *c*) posible *d*) imposible, 2*d*

6.57



6.59 *a*) Los orbitales 1*s* y 2*s* del átomo de hidrógeno tienen la misma forma esférica global, pero el orbital 2*s* tiene mayor extensión radial y un nodo más que el orbital 1*s*. *b*) Un orbital 2*p* individual es direccional en que su densidad electrónica está concentrada a lo largo de uno de los tres ejes cartesianos del átomo. El orbital $d_{x^2-y^2}$ tiene la densidad electrónica sobre los ejes *x* y *y*, mientras que el orbital p_x solo tiene densidad sobre el eje *x*. *c*) La distancia promedio de un electrón del núcleo en un orbital 3*s* es mayor que para un electrón en un orbital 2*s*. *d*) $1s < 2p < 3d < 4f < 6s$ **6.61** *a*) En el átomo de hidrógeno, los orbitales con el mismo número cuántico principal, *n*, tienen la misma energía. *b*) En un átomo polielectrónico, para un valor dado de *n*, aumenta la energía del orbital cuando se incrementa el valor de *l*: $s < p < d < f$. **6.63** *a*) Hay dos aportaciones principales de evidencia experimental para el "espín" del electrón. El experimento de Stern-Gerlach muestra que los átomos con un solo electrón no apareado interactúan de manera diferente con un campo magnético no homogéneo. El análisis de los detalles finos de los espectros de línea de emisión de átomos polielectrónicos revela que cada línea es realmente un par de líneas muy cercanas. Ambas observaciones pueden racionalizarse si los electrones tienen la propiedad de espín.



6.65 *a*) 6 *b*) 10 *c*) 2 *d*) 14 **6.67** *a*) Los "electrones de valencia" son aquellos involucrados en el enlace químico; son parte o la totalidad de la capa externa de electrones listados después del centro. *b*) "Los electrones centrales" son electrones de capas internas que tienen una configuración electrónica del elemento más cercano a un gas noble. *c*) Cada caja representa un orbital. *d*) Cada media flecha en un diagrama orbital representa un electrón. La dirección de la media flecha representa el espín del electrón. **6.69** *a*) Cs, [Xe]$6s^1$ *b*) Ni, [Ar]$4s^2 3d^8$ *c*) Se, [Ar]$4s^2 3d^{10} 4p^4$ *d*) Cd, [Kr]$5s^2 4d^{10}$ *e*) U, [Rn]$5f^3 6d^1 7s^2$ *f*) Pb, [Xe]$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ **6.71** *a*) Be, 0 electrones no apareados *b*) O, 2 electrones no apareados *c*) Cr, 6 electrones no apareados *d*) Te, 2 electrones no apareados **6.73** *a*) El quinto electrón llenaría la subcapa 2*p* antes que la 3*s*. *b*) El centro puede ser [He], o la configuración electrónica exterior sería $3s^2 3p^3$. *c*) La subcapa 3*p* se llenaría antes que la 3*d*. **6.75** *a*) $\lambda_A = 3.6 \times 10^{-8}$ m, $\lambda_B = 8.0 \times 10^{-8}$ m *b*) $\nu_A = 8.4 \times 10^{15}$ s^{-1}, $\nu_B = 3.7 \times 10^{15}$ s^{-1} *c*) A, ultravioleta; B, ultravioleta **6.78** 66.7 min **6.82** 1.6×10^7 fotones/s, 5.1×10^{-12} J/s **6.85** *a*) La serie de Paschen está en el infrarrojo. *b*) $n_i = 4$, $\lambda = 1.87 \times 10^{-6}$ m; $n_i = 5$, $\lambda = 1.28 \times 10^{-6}$ m; $n_i = 6$, $\lambda = 1.09 \times 10^{-6}$ m **6.90** *a*) *l* *b*) *n* y *l* *c*) m_s *d*) m_l **6.92** *a*) El plano nodal del orbital p_z es el plano *xy*. *b*) Los dos planos

nodales del orbital d_{xy} son aquellos donde $x = 0$ y $y = 0$. Estos son los planos *yz* y *xz*. *c*) Los dos planos nodales del orbital $d_{x^2-y^2}$ son los que bisecan los ejes *x* y *y*, y contienen al eje *z*. **6.94** Si m_s tuviera tres valores permitidos en lugar de dos, cada orbital tendría tres electrones en lugar de dos. Suponiendo que no hay cambio en los valores *n*, *l* y m_l, el número de elementos en cada una de las primeras cuatro filas sería 1a. fila, 3 elementos; 2a. fila, 12 elementos; 3a. fila, 12 elementos; 4a. fila, 27 elementos **6.97** *a*) 1.7×10^{28} fotones *b*) 34 s **6.101** *a*) La teoría de Bohr se basaba en el modelo nuclear del átomo propuesto por Rutherford: una densa carga positiva en el centro y una difusa carga negativa rodeándolo. Entonces la teoría de Bohr especificaba la naturaleza de la difusa carga negativa. Antes del modelo nuclear, la teoría prevaleciente era el modelo del pudín propuesto por Thomson: electrones discretos dispersos en una nube de carga positiva difusa. La teoría de Bohr no podía basarse en el modelo atómico de Thomson. *b*) La hipótesis de De Broglie es que los electrones exhiben propiedades de onda y de partícula. De acuerdo con Thomson, los electrones tienen masa y, por lo tanto, exhiben propiedades corpusculares, mientras que la naturaleza de los rayos catódicos es una propiedad ondulatoria. La hipótesis de De Broglie realmente racionaliza estas dos observaciones aparentemente contradictorias respecto a las propiedades de los electrones.

CAPÍTULO 7

7.3 *a*) El radio atómico de enlace de A, r_A, es $d_1/2$; $r_x = d_2 - (d_1/2)$. *b*) La longitud del enlace X—X es $2r_x$ o $2d_2 - d_1$. **7.6** *a*) $X + 2F_2 \longrightarrow XF_4$ *b*) X en el diagrama tiene casi el mismo radio de enlace que F, así que es muy probable que sea un no metal. **7.7** El número de columnas en los diversos bloques de la tabla periódica corresponde al máximo número de electrones que pueden ocupar los diversos tipos de orbitales atómicos: dos columnas a la izquierda para 2 electrones en orbitales *s*, 10 columnas en los metales de transición para 10 electrones en orbitales *d*, seis columnas a la derecha para 6 electrones en orbitales *p*, 14 filas miembro abajo para 14 electrones en orbitales *f*. El orden de los bloques corresponde al orden de llenado de los orbitales atómicos, y el número de fila corresponde al número cuántico principal de los electrones de valencia de elementos en esa fila, *ns*, *np* $(n-1)d$, $(n-2)f$. **7.9** En general, los elementos son descubiertos de acuerdo con su facilidad para aislarlos en forma elemental. **7.11** *a*) *Carga nuclear efectiva*, Z_{ef}, es una representación del campo eléctrico promedio experimentado por un electrón individual. Es el ambiente promedio creado por el núcleo y los otros electrones en la molécula, expresado como una carga positiva neta en el núcleo. *b*) Al desplazarnos de izquierda a derecha a través de un periodo, se incrementa la carga nuclear efectiva. **7.13** *a*) Para ambos, Na y K, $Z_{ef} = 1$. *b*) Para ambos, Na y K, $Z_{ef} = 2.2$. *c*) Las reglas de Slater dan valores cercanos a los cálculos detallados: Na, 2.51; K, 3.49. *d*) Ambas aproximaciones dan el mismo valor de Z_{ef} para Na y K; tampoco explica el incremento gradual de Z_{ef} al desplazarnos hacia abajo por un grupo. *e*) Siguiendo la tendencia de los cálculos detallados, se predice un valor de Z_{ef} de aproximadamente 4.5. **7.15** Los electrones en $n = 3$ en Kr experimentan una mayor carga nuclear efectiva y así tienen más probabilidad de estar cercanos al núcleo. **7.17** *a*) Los radios atómicos se determinan midiendo distancias entre átomos en diversas situaciones. *b*) Los radios de enlace se calculan a partir de la separación internuclear de dos átomos unidos por un enlace químico covalente. Los radios de no enlace se determinan mediante la separación nuclear entre dos átomos gaseosos que colisionan y se mueven apartándose, pero no se enlazan *c*) Para un elemento dado, el radio de no enlace siempre es mayor que el radio de enlace. *d*) Si un átomo libre reacciona para convertirse en parte de una molécula covalente, su radio cambia de no enlace a enlace y el átomo se hace más pequeño. **7.19** *a*) 1.37 Å *b*) Disminuirá la distancia entre átomos de W. **7.21** De la suma de los radios atómicos, As—I = 2.52 Å. Esto es muy cercano al valor experimental de 2.55 Å. **7.23** *a*) Disminuye *b*) aumenta *c*) $O < Si < Ge < I$ **7.25** *a*) $Cs > K > Li$ *b*) $Pb > Sn > Si$ *c*) $N > O > F$ **7.27** *a*) Falso *b*) verdadero *c*) falso **7.29** La esfera roja es un metal; su tamaño disminuye en la reacción, característico del cambio en el radio cuando un átomo metálico forma un anión. **7.31** *a*) Una serie isoelectrónica es un grupo de átomos o iones que tienen el mismo número de electrones y la misma configuración electrónica. *b*) Ga^{3+}: Ar; Zr^{4+}: Kr; Mn^{7+}: Ar; I^-: Xe; Pb^{2+}: Hg **7.33** *a*) Ar *b*) Ar *c*) No existe átomo neutral isoelectrónico con Fe^{2+}. Los metales de transición primero llenan la subcapa *s*, pero también pierden s electrones cuando forman iones, así que los iones metálicos de transición no tienen átomos neutrales isoelectrónicos. *d*) Ningún átomo neutral isoelectrónico; misma razón que en el inciso *c*). *e*) Ningún átomo neutral isoelectrónico; misma razón que en el inciso *c*). **7.35** *a*) K^+ es más pequeño, *b*) Cl^-, $Z_{ef} = 7$; K^+, $Z_{ef} = 9$ *c*) Cl^-: $Z_{ef} = 5.75$; K^+, $Z_{ef} = 7.75$ *d*) Para iones isoelectrónicos, conforme se incrementa la carga nuclear (Z), aumenta la carga nuclear efectiva (Z_{ef}) y disminuye el radio iónico. **7.37** *a*) $Se < Se^{2-} < Te^{2-}$ *b*) $Co^{3+} < Fe^{3+} < Fe^{2+}$ *c*) $Ti^{4+} < Sc^{3+} < Ca$ *d*) $Be^{2+} < Na^+ < Ne$ **7.39** $Al(g) \longrightarrow Al^+(g) + 1e^-$; $Al^+(g) \longrightarrow Al^{2+}(g) + 1e^-$; $Al^{2+}(g) \longrightarrow Al^{3+}(g) + 1e^-$. El proceso para la primera energía de ionización requiere la mínima cantidad de energía. **7.41** *a*) Falso. Las energías de ionización siempre son cantidades positivas. *b*) Falso. F tiene mayor la primera energía de ionización que O. *c*) Verdadero. **7.43** *a*) Cuanto más pequeño sea el átomo, más grande es su primera energía de ionización. *b*) De los elementos no radiactivos, el He tiene la mayor y Cs la menor primera energía de ionización. **7.45** *a*) Cl *b*) Ca *c*) K *d*) Ge *e*) Sn **7.47** *a*) Fe^{2+}, $[Ar]3d^6$ *b*) Hg^{2+}, $[Xe]4f^{14}5d^{10}$ *c*) Mn^{2+}, $[Ar]3d^5$ *d*) Pt^{2+}, $[Xe]4f^{14}5d^8$ *e*) P^{3-}, $[Ne]3s^23p^6$ **7.49** Ni^{2+}, $[Ar]3d^8$; Pd^{2+}, $[Kr]4d^8$; Pt^{2+}, $[Xe]4f^{14}5d^8$ **7.51** *a*) Positiva, endotérmica, valores para la energía de ionización y afinidad electrónica significa que la energía se requiere para eliminar o agregar electrones. Los electrones de valencia en Ar experimentan la más grande Z_{ef} de cualquier elemento en la tercera fila, lo que da por resultado en un gran energía de ionización positiva. Cuando un electrón se agrega al Ar, los electrones $n = 3$ se convierten en electrones centrales que apantallan a los electrones extra de manera tan efectiva que el Ar^- tiene una mayor energía que un átomo de Ar y un electrón libre. Esto da por resultado una afinidad electrónica grande y positiva. *b*) kJ/mol **7.53** Afinidad electrónica del Br: $Br(g) + 1e^- \longrightarrow Br^-(g)$; $[Ar]4s^23d^{10}4p^5 \longrightarrow [Ar]4s^23d^{10}4p^6$; afinidad electrónica de Kr: $Kr(g) + 1e^- \longrightarrow Kr^-(g)$; $[Ar]4s^23d^{10}4p^6 \longrightarrow [Ar]4s^23d^{10}4p^65s^1$. El Br^- adopta la configuración electrónica estable del Kr; el electrón agregado experimenta esencialmente la misma Z_{ef} y estabilización como los otros electrones de valencia, y la afinidad electrónica es negativa. En el ion Kr^-, el electrón adicionado ocupa el orbital 5*s* de más alta energía. Un electrón 5*s* está lejos del núcleo, efectivamente apantallado por el centro Kr esférico y no estabilizado por el núcleo; la afinidad electrónica es positiva. **7.55** *a*) Energía de ionización (I_1) del Ne: $Ne(g) \longrightarrow Ne^+(g) + 1e^-$; $[He]2s^22p^6 \longrightarrow [He]2s^22p^5$; afinidad electrónica ($E_1$) de F: $F(g) + 1e^- \longrightarrow F^-(g)$; $[He]2s^22p^5 \longrightarrow [He]2s^22p^6$. *b*) I_1 de Ne es positivo; E_1 de F es negativa. *c*) Aparentemente un proceso es el inverso del otro, con una importante diferencia. El Ne tiene mayores *Z* y Z_{ef}, entonces se espera que I_1 para el Ne sea algo mayor en magnitud y de signo opuesto al de E_1 para F. **7.57** Cuanto más pequeña sea la primera energía de ionización de un elemento, más grande es el carácter metálico de ese elemento. **7.59** Concuerda. Cuando se forman los iones, todos los metales forman cationes. El único elemento no metálico que forma cationes es el metaloide Sb, el cual es probable que tenga un significativo carácter metálico. **7.61** Iónico: SnO_2, Al_2O_3, Li_2O, Fe_2O_3; molecular: CO_2, H_2O. Los compuestos iónicos se forman combinando un metal y un no metal; los compuestos moleculares están formados por dos o más no metales. **7.63** *a*) Un *óxido ácido* disuelto en agua produce una disolución ácida; un *óxido básico* disuelto en agua produce una disolución básica. *b*) Los óxidos de no metales, como el SO_3, son ácidos; los óxidos de metales, como el CaO, son básicos. **7.65** *a*) Heptóxido de dicloro *b*) $2\ Cl_2(g) + 7\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Cl_2O_7(l)$ *c*) Mientras que la mayoría de los óxidos no metálicos que se han visto, como el CO_2 o el SO_2, son gases, se espera un punto de ebullición de 81 °C para una molécula grande como Cl_2O_7. *d*) Cl_2O_7 es un óxido ácido, así que será más reactivo a la base, OH^-. *e*) El estado de oxidación del Cl en Cl_2O_7 es +7; la correspondiente configuración electrónica para el Cl es $[He]2s^22p^6$ o [Ne]. **7.67** *a*) $BaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(ac)$ *b*) $FeO(s) + 2\ HClO_4(ac) \longrightarrow Fe(ClO_4)_2(ac) + H_2O(l)$ *c*) $SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$ *d*) $CO_2(g) + 2\ NaOH(ac) \longrightarrow Na_2CO_3(ac) + H_2O(l)$ **7.69** Sí, la reactividad de un metal se correlaciona con su primera energía de ionización. Los metales pierden electrones cuando ellos forman iones, así que cuanto menos energía se requiera para este proceso, más reactivo es el metal. Sin embargo, usualmente se observa reactividad de metales en el estado sólido y la energía de ionización es una propiedad de la fase gaseosa, así que hay diferencias entre las dos propiedades. **7.71** *a*) Ca es más reactivo porque tiene menor energía de ionización que Mg. *b*) K es más reactivo porque tiene menor energía de ionización que el Ca. **7.73** *a*) $2\ K(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ K\ Cl(s)$ *b*) $SrO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Sr(OH)_2(ac)$ *c*) $4\ Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ Li_2O(s)$ *d*) $2\ Na(s) + S(l) \longrightarrow Na_2S(s)$

7.75 *a*) Ambas clases de reacción son reacciones rédox donde el hidrógeno o el halógeno ganan electrones y se reducen. El producto es un sólido iónico, donde el ion hidruro, H^-, o el ion haluro, X^-, es el anión. *b*) $Ca(s) + F_2(g) \longrightarrow CaF_2(s)$; $Ca(s) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s)$. Ambos productos son sólidos iónicos que contienen Ca^{2+} y el correspondiente anión en una razón 1:2. **7.77** *a*) Br, $[Ar]4s^24p^5$; Cl, $[Ne]3s^23p^5$ *b*) Br y Cl están en el mismo grupo, y ambos adoptan la carga iónica 1–. *c*) La energía de ionización del Br es menor que la del Cl, porque los electrones de valencia 4*p* en el Br están más lejos del núcleo y se mantienen con menos fuerza que los electrones 3*p* del Cl. *d*) Ambos reaccionan lentamente con agua para formar HX + HOX. *e*) La afinidad electrónica del Br es menos negativa que la del Cl, porque el electrón adicionado al orbital 4*p* en Br está más lejos del núcleo y ligado con menos fuerza que el electrón agregado al orbital 3*p* del Cl. *f*) El radio atómico del Br es más grande que el del Cl, ya que los electrones de valencia 4*p* en el Br están más retirados del núcleo y unidos con menos fuerza que los electrones 3*p* del Cl. **7.79** *a*) El término *inerte* se eliminó porque ya no describía a todos los elementos del grupo 8A. *b*) En la década de 1960, los científicos descubrieron que el Xe reaccionaría con sustancias que muestran una fuerte tendencia a eliminar electrones, como el F_2. Así, el Xe no podía considerarse como un gas "inerte". c) Ahora el grupo se llama gases nobles. **7.81** *a*) $2\ O_3(g) \longrightarrow 3\ O_2(g)$ *b*) $Xe(g) + F_2(g) \longrightarrow XeF_2(g)$; $Xe(g) + 2\ F_2(g) \longrightarrow XeF_4(s)$; $Xe(g) + 3\ F_2(g) \longrightarrow XeF_6(s)$ *c*) $S(s)$ + *d*) $2\ F_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ HF(ac) + O_2(g)$ **7.83** Hasta $Z = 82$, existen tres ejemplos donde las masas atómicas están invertidas en relación con los números atómicos: Ar y K; Co y Ni; Te e I. En cada caso, el isótopo más abundante del elemento con el mayor número atómico tiene un protón más pero menos neutrones que el elemento con el número atómico más pequeño. El menor número de neutrones causa que el elemento con mayor *Z* tenga una masa atómica menor que la esperada. **7.85** *a*) 5+ *b*) 4.8+ *c*) El apantallamiento es mayor para los electrones 3*p*, debido a la penetración por los electrones 3*s*, así que Z_{ef} para los electrones 3*p* es menor que la correspondiente para los electrones 3*s*. *d*) El primer electrón perdido es un electrón 3*p* porque tiene una menor Z_{ef} y experimenta menos atracción por el núcleo que la experimentada por un electrón 3*s*. **7.88** *a*) Las distancias estimadas son un poco más grandes que las distancias medidas. Esto probablemente muestre un sesgo sistemático en los radios estimados o en el método de obtención de los valores medidos. *b*) El número cuántico principal de los electrones exteriores y, por lo tanto, la distancia promedio de estos al núcleo se incrementan, de P($n = 3$) a As($n = 4$) a Sb($n = 5$). Esto causa el incremento sistemático en la distancia M – H. **7.92** *a*) $2\ Sr(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SrO(s)$ *b*) Con base en el radio iónico, la longitud del lado del cubo es 5.16 Å. *c*) Hay cuatro unidades SrO en el cubo.

7.95 *a*) O, $[He]2s^22p^4$ [⇅] [⇅][↿][↿] (2*s*, 2*p*)

O^{2-}, $[He]2s^22p^6 = [Ne]$ [⇅] [⇅][⇅][⇅] (2*s*, 2*p*)

b) O^{3-}, $[Ne]3s^1$. El tercer electrón se agregaría al orbital 3*s*, el cual es más distante del núcleo y más fuertemente apantallado por el centro [Ne]. La atracción global de este electrón 3*s* para el núcleo de oxígeno no es lo suficientemente grande para que O^{3-} sea una partícula estable. **7.98** *a*) Para H y los metales alcalinos, el electrón adicionado completará una subcapa *ns*, así que el apantallamiento y los efectos de repulsión serán similares. Para los halógenos, el electrón se agrega a una subcapa *np*, por lo que es probable que el cambio de energía sea muy diferente. *b*) Verdadero. La configuración electrónica del H es $1s^1$. El electrón 1*s* individual no experimenta repulsión de los otros electrones y siente la carga nuclear completa sin apantallamiento. Los electrones exteriores de todos los demás elementos que forman compuestos son apantallados por un centro interno esférico de electrones, y son menos fuertemente atraídos al núcleo, lo que da por resultado un mayor radio atómico de enlace. *c*) H y los halógenos tienen grandes energías de ionización. La relativamente grande carga nuclear efectiva experimentada por los electrones *np* de los halógenos es similar a la carga nuclear no apantallada experimentada por el electrón 1*s* del H. Para los metales alcalinos, el electrón *ns*, al ser removido, es efectivamente apantallado por los electrones centrales, así que son bajas las energías de ionización. *d*) La energía de ionización del hidruro, $H^-(g) \longrightarrow H(g) + 1\ e^-$ *e*) afinidad electrónica del hidrógeno, $H(g) + 1\ e^- \longrightarrow H^-(g)$. El valor de la energía de ionización del hidruro es igual en magnitud pero opuesta en signo a la afinidad electrónica del hidrógeno. **7.103** Configuración electrónica, $[Rn]7s^25f^{14}6d^{10}7p^5$; la primera energía de ionización, 805 kJ/mol; afinidad electrónica, –235 kJ/mol; tamaño atómico, 1.65 Å; estado de oxidación común, –1 **7.106** *a*) Li, $[He]2s^1$; $Z_{ef} \approx 1+$ *b*) $I_1 \approx 5.45 \times 10^{-19}$ J/mol *c*) El valor estimado de 328 kJ/mol es menor que el valor de 520 kJ de la tabla 7.4. Nuestra estimación de Z_{ef} fue un límite inferior; el centro de electrones [He] no apantalla perfectamente de la carga nuclear al electrón 2*s*. *d*) Con base en la energía de ionización experimental, $Z_{ef} = 1.26$. Este valor es más grande que el estimado en el inciso *a*), pero concuerda bien con el valor de "Slater" de 1.3 y es congruente con la explicación del inciso *c*). **7.108** *a*) 9.8902 Å. *b*) Para Hg, la primera energía de ionización es 1007 kJ/mol, mientras que la energía XPS del electrón 4*f* es 10,100 kJ/mol. La energía requerida para eliminar un electrón del centro 4*f* es 10 veces la energía que se necesita para remover un electrón de valencia 6*s*. Para O, la primera energía de ionización es 1314 kJ/mol, mientras que la energía XPS de un electrón 1*s* es 51,200 kJ/mol. La energía requerida para eliminar un electrón del centro 1*s* es 40 veces la energía que se necesita para remover un electrón de valencia 2*p*. *c*) Hg^{2+}, $[Xe]4f^{14}5d^{10}$; los electrones de valencia son 5*d*. O^{2-}, $[He]2s^22p^6$ o [Ne]; los electrones de valencia son 2*p* *d*) Hg^{2+} 5*d*, $Z_{ef} = 18.85$; Hg^{2+} 4*f*, $Z_{ef} = 43.85$; 4*f*, $Z_{ef} = 3.85$. **7.110** *a*) Mg_3N_2 *b*) $Mg_3N_2(s) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow 3\ MgO(s) + 2\ NH_3(g)$; la fuerza impulsora es la producción de $NH_3(g)$. *c*) 17% Mg_3N_2 *d*) $3\ Mg(s) + 2\ NH_3(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s) + 3\ H_2(g)$. El NH_3 es el reactivo limitante y se forman 0.46 g de H_2. *e*) $\Delta H^\circ_{rxn} = -368.70$ kJ.

CAPÍTULO 8

8.1 *a*) Grupo 4A o 14 *b*) Grupo 2A o 2 *c*) Grupo 5A o 15. **8.4** *a*) Ru *b*) $[Kr]5s^24d^6$. **8.7** *a*) Moviéndose de izquierda a derecha a lo largo de la molécula, el primer C necesita 2 átomos de H, el segundo requiere 1, el tercero no necesita ningún átomo, y el cuarto requiere 1. *b*) Para incrementar la longitud de enlace: $3 < 1 < 2$ *c*) Para aumentar la entalpía de enlace: $2 < 1 < 3$ **8.9** *a*) Los electrones de valencia son aquellos que participan en el enlace químico. Usualmente, esto se refiere a los electrones más allá del centro de la configuración de gas noble del átomo, no obstante, algunas veces solo involucra a los electrones de las capas exteriores. *b*) Un átomo de nitrógeno tiene 5 electrones de valencia. *c*) El átomo (Si) tiene 4 electrones de valencia. **8.11** Sí, $1s^22s^22p^63s^23p^2$. Los electrones $n = 3$ son electrones de valencia; los demás son electrones de no valencia. Los electrones de valencia participan en el enlace químico; los otros no.

8.13 *a*) ·Al̇· *b*) :B̈r: *c*) :Är: *d*) ·Ṡr

8.15 Mg + ·Ö: ⟶ Mg^{2+} + $[:\ddot{O}:]^{2-}$

8.17 *a*) AlF_3 *b*) K_2S *c*) Y_2O_3 *d*) Mg_3N_2 **8.19** *a*) Sr^{2+}, $[Ar]4s^23d^{10}4p^6$ = [Kr], configuración de gas noble *b*) Ti^{2+}, $[Ar]3d^2$ *c*) Se^{2-}, $[Ar]4s^23d^{10}4p^6$ = [Kr], configuración de gas noble *d*) Ni^{2+}, $[Ar]3d^8$ *e*) Br^-, $[Ar]4s^23d^{10}4p^6$ = [Kr], configuración de gas noble *f*) Mn^{3+}, $[Ar]3d^4$ **8.21** *a*) La *energía de red* es la energía requerida para separar totalmente un mol del compuesto iónico sólido en sus iones gaseosos. *b*) La magnitud de la energía de red depende de las magnitudes de las cargas de los dos iones, sus radios y el arreglo de los iones en la red. **8.23** KF, 808 kJ/mol; CaO, 3414 kJ/mol; ScN, 7547 kJ/mol. Son similares las distancias interiónicas en los tres compuestos. Para compuestos con separaciones iónicas similares, las energías de red deberían estar relacionadas como el producto de las cargas de los iones. Las energías de red anteriores están aproximadamente relacionadas como 1 : 4 : 9. Pequeñas variaciones se deben a las pequeñas diferencias en las separaciones iónicas. **8.25** Ya que las cargas iónicas son las mismas en los dos compuestos, las separaciones K—Br y Cs—Cl deben ser aproximadamente iguales. **8.27** La gran energía de atracción entre Ca^{2+} y O^{2-}, con cargas opuestas, compensa de sobra la energía requerida para formar Ca^{2+} y O^{2-} a partir de los átomos neutrales. **8.29** La energía de red de $RbCl(s)$ es +692 kJ/mol. Este valor es más pequeño que la energía de red para el NaCl porque el Rb^+ tiene un radio iónico más grande que Na^+ y, por lo tanto, no puede aproximarse al Cl^- tanto como al Na^+. **8.31** *a*) Un enlace covalente es el enlace formado cuando dos átomos comparten uno o más pares de electrones. *b*) Cualquier compuesto simple cuyos átomos componentes son no metales, como H_2, SO_2 y CCl_4, es molecular y tiene enlaces covalentes entre átomos. *c*) Covalente, porque es un gas a temperatura ambiente y por debajo de esta.

8.33

:Cl· + :Cl· + :Cl· + :Cl· + ·Si· ⟶ Cl—Si—Cl (tetraédrico, $SiCl_4$)

8.35 *a*) Ö=Ö *b*) Se requiere un enlace doble porque no existen suficientes electrones para satisfacer la regla del octeto con enlaces sencillos y pares no compartidos. *c*) Cuanto más grande es el número de pares electrónicos compartidos entre dos átomos, más corta será la distancia entre los átomos. Un enlace doble O═O es más corto que un enlace sencillo O—O. **8.37** *a*) La *electronegatividad* es la habilidad de un átomo en una molécula para atraer electrones. b) El intervalo de las electronegatividades en la escala de Pauling es de 0.7 a 4.0. *c*) El flúor es el elemento más electronegativo. *d*) El cesio es el elemento menos electronegativo que no es radiactivo. **8.39** *a*) Mg *b*) S *c*) C *d*) As **8.41** Los enlaces en *a*), *c*) y *d*) son polares. El elemento más electronegativo en cada enlace polar es *a*) F *c*) O *d*) I. **8.43** *a*) La carga calculada en H y Br es 0.12*e*. *b*) De acuerdo con el ejercicio resuelto 8.5, la carga calculada en H y Cl en HCl es 0.178*e*. El HBr tiene un momento dipolar menor y una longitud de enlace mayor que el HCl; estas propiedades contribuyen a la menor separación de carga en el HBr. **8.45** *a*) $SiCl_4$, molecular, tetracloruro de silicio; LaF_3, iónico, fluoruro de lantano(III) *b*) $FeCl_2$, iónico, cloruro de hierro(II); $ReCl_6$, molecular (metal en elevado estado de oxidación), hexacloruro de renio. *c*) $PbCl_4$, molecular (por contraste con el marcadamente iónico RbCl), tetracloruro de plomo; RbCl, iónico, cloruro de rubidio.

8.47 *a*) H—Si(H)(H)—H *b*) :C≡O:

c) :F̤—S̤—F̤: *d*) :Ö—S(:Ö:)(:Ö—H)—Ö—H

e) [:Ö—C̤l—Ö:]⁻ *f*) H—N̈(H)—Ö—H

8.49 *a*) La *carga formal* es la carga sobre cada átomo en una molécula, suponiendo que todos los átomos tienen la misma electronegatividad. *b*) Las cargas formales no son cargas reales. Estas son un sistema de contabilidad que supone una covalencia perfecta, un extremo para la posible distribución electrónica en una molécula. *c*) Los números de oxidación son un sistema de contabilidad que supone que el elemento más electronegativo mantiene a todos los electrones en un enlace. La verdadera distribución electrónica es algún compuesto de los dos extremos. **8.51** Las cargas formales se muestran en las estructuras de Lewis; los números de oxidación se listan debajo de cada estructura.

a) Ö=C=S̈ (cargas formales: 0, 0, 0)

O, −2; C, +4; S, −2

b) :Cl—S(—O:)—Cl: (cargas formales: Cl 0, S +1, O −1, Cl 0)

S, +4; Cl, −1; O, −2

c) [:Ö—Br(—Ö:)—Ö:]1− (cargas formales: O −1, Br +2, O −1, O −1)

Br, +5; O, −2

d) H—Ö—Cl—Ö: (cargas formales: H 0, O 0, Cl +1, O −1)

Cl, +3; H, +1; O, −2

8.53 *a*) [Ö=N̈—Ö:]⁻ ⟷ [:Ö—N̈=Ö]⁻

b) O_3 es isoelectrónico con O_2^-; ambos tienen 18 electrones de valencia. *c*) Como cada enlace N—O tiene un carácter de doble enlace parcial, la longitud del enlace N—O en NO_2^- debería ser más corto que un enlace sencillo N—O. **8.55** Cuantos más pares electrónicos se compartan entre dos átomos, más corto será el enlace. Así, las longitudes de enlace C—O varían en el orden $CO < CO_2 < CO_3^{2-}$. **8.57** *a*) Se pueden dibujar dos estructuras de Lewis, igualmente válidas, para el benceno.

(benceno, estructura de Kekulé 1) ⟷ (benceno, estructura de Kekulé 2)

El concepto de resonancia indica que la verdadera descripción del enlace es algún híbrido o una mezcla de esas dos estructuras de Lewis. La mezcla más evidente de estas dos estructuras de resonancia es una molécula con seis enlaces C—C equivalentes con longitudes iguales. *b*) Este modelo predice una longitud de enlace uniforme C—C que es más corta que un enlace sencillo, pero más larga que un enlace doble. **8.59** *a*) La regla del octeto establece que los átomos ganarán, perderán o compartirán electrones hasta que estén rodeados por ocho electrones de valencia. *b*) La regla del octeto se aplica a átomos en un compuesto covalente y a los iones individuales en un compuesto iónico. En el compuesto covalente CCl_4, los átomos comparten electrones para así rodearse con un octeto. En el compuesto iónico $MgCl_2$, el Mg pierde $2e^-$ para convertirse a Mg^{2+} con la configuración electrónica del Ne. Cada átomo de Cl gana un electrón para formar Cl^- con la configuración electrónica del Ar. **8.61** Ningún óxido de cloro obedecerá la regla del octeto. El cloro tiene siete electrones de valencia y el oxígeno tiene seis. Para óxidos de cloro neutrales, sin considerar el número de átomos de oxígeno en la molécula, el número total de electrones de valencia será una suma (impar + par), la cual siempre es un número impar.

8.63

a) [:Ö—S̈(—Ö:)—Ö:]2− *b*) H—Al(—H)—H

Pueden dibujarse otras estructuras de resonancia que minimizan las cargas formales, pero violan la regla del octeto. Continúa el debate de regla del octeto contra carga formal.

6 electrones alrededor del Al

c) [:N≡N—N̈:]⁻ ⟷ [:N̈—N≡N:]⁻ ⟷ [:N̈=N=N̈:]⁻

d) :Cl—C(—Cl:)(—H)—H *e*) :F—Sb(F)(F)(F)—F:

10 electrones alrededor del Sb

8.65 *a*) :Cl—Be—Cl: (cargas formales: 0, 0, 0)

Esta estructura viola la regla del octeto.

b) Cl=Be=Cl (+1, −2, +1) ⟷ :Cl—Be≡Cl (0, −2, +2) ⟷ Cl≡Be—Cl: (+2, −2, 0)

c) Las cargas formales son minimizadas en la estructura que viola la regla del octeto; probablemente esta forma sea dominante. **8.67** Aquí se muestran tres estructuras de resonancia para HSO_3^-. Como el ion tiene una carga 1−, la suma de las cargas formales de los átomos es −1.

[H—Ö—S̈(—Ö:)—Ö:]1− (cargas formales: O 0, S +1, O −1, O −1)

[H—Ö—S̈(—Ö:)=Ö]1− (cargas formales: O 0, S 0, O 0, O −1)

[H—Ö—S̈(=Ö)=Ö:]1− (cargas formales: O 0, S −1, O 0, O 0)

La estructura sin enlaces dobles obedece la regla del octeto para todos los átomos, pero no conduce a cargas formales minimizadas. Las estructuras con uno o dos enlaces dobles minimizan la carga formal, pero no obedecen la regla del octeto. De estas dos, se prefiere la estructura con un enlace doble porque la carga formal está localizada en el átomo de oxígeno más electronegativo. **8.69** *a*) $\Delta H = -304$ kJ *b*) $\Delta H = -82$ kJ *c*) $\Delta H = -467$ kJ **8.71** *a*) $\Delta H = -321$ kJ *b*) $\Delta H = -103$ kJ *c*) $\Delta H = -203$ kJ **8.73** *a*) -97 kJ; exotérmica *b*) La ΔH calculada de las entalpías de enlace (-97 kJ) es ligeramente más exotérmica (más negativa) que la que se obtiene empleando los valores de ΔH_f° (-92.38 kJ). **8.75** La entalpía de enlace promedio de Ti—Cl es 430 kJ/mol. **8.77** *a*) Seis elementos (no radiactivos). Sí, están en la misma familia, suponiendo que H se coloca con los metales alcalinos. El símbolo de Lewis representa el número de electrones de valencia de un elemento, y todos los elementos en la misma familia tienen el mismo número de electrones de valencia. Por definición, todos los elementos con el mismo símbolo de Lewis deben estar en la misma familia. **8.81** La carga sobre M es prácticamente 3+. El intervalo de las energías de red para compuestos iónicos con la fórmula general MX y una carga de 2+ sobre el metal es de 3 a 4×10^3 kJ/mol. La energía de red de 6×10^3 kJ/mol indica que la carga sobre M debe ser más grande que 2+. **8.85** *a*) B—O. El enlace más polar se formará con los dos elementos con la mayor diferencia en electronegatividad. *b*) Te—I. Estos elementos tienen los dos radios covalentes más largos en este grupo. *c*) TeI_2. Los tres átomos satisfacen la regla del octeto. *d*) P_2O_3. Para lograr un octeto, cada átomo de P necesita compartir $3e^-$ y cada átomo de O $2e^-$. Y B_2O_3. A pesar de que esto no es un compuesto puramente iónico, puede entenderse en términos de ganar y perder electrones para lograr una configuración de gas noble. Si cada átomo de B perdiera $3e^-$ y cada átomo de O ganara $2e^-$, se satisfarían el balance de carga y la regla del octeto. **8.90** *a*) +1 *b*) −1 *c*) +1 (suponiendo que el electrón impar está sobre N) *d*) 0 *e*) +3 **8.95** Una estructura molecular determinada experimentalmente revelará las longitudes de enlace y los ángulos de la molécula B—A═B. Si las estructuras de resonancia son importantes, las dos longitudes del enlace B—A serán idénticas. Si la molécula presenta un enlace sencillo y uno doble, las longitudes serán significativamente diferentes. **8.98** *a*) $\Delta H = 7.85$ kJ/g nitroglicerina *b*) $4\ C_7H_5N_3O_6(s) \longrightarrow 6\ N_2(g) + 7\ CO_2(g) + 10\ H_2O(g) + 21\ C(s)$ **8.101** *a*) Ti^{2+}, [Ar]$3d^2$; Ca, [Ar]$4s^2$. Sí. Los 2 electrones de valencia en Ti^{2+} y Ca están en diferentes niveles cuánticos principales y distintas subcapas. *b*) En Ca el 4*s* es más bajo en energía que el 3*d*, mientras que en Ti^{2+} el 3*d* es menor en energía que el 4*s*. *c*) No. Solo existe un orbital 4*s*, así que los dos electrones de valencia en Ca están apareados; hay 5 orbitales 3*d* degenerados, entonces los 2 electrones de valencia en Ti^{2+} no están apareados. **8.107** *a*) El ion azida es N_3^-. *b*) Se muestran estructuras de resonancias con cargas formales.

$$[:\ddot{N}=N=\ddot{N}:]^- \longleftrightarrow [:N\equiv N-\ddot{\underset{..}{N}}:]^- \longleftrightarrow [:\ddot{\underset{..}{N}}-N\equiv N:]^-$$

−1 +1 −1 ; 0 +1 −2 ; −2 +1 0

c) La estructura con dos enlaces dobles minimiza las cargas formales y es probablemente el principal contribuyente. *d*) Las distancias N—N serán iguales y tienen la longitud aproximada de un enlace doble N—N, 1.24 Å. **8.112** *a*) D(Br—Br)(*l*) = 223.6 kJ; D(Br—Br)(*g*) = 193 kJ *b*) D(C—Cl)(*l*) = 336.1 kJ; D(C—Cl)(*g*) = 328 kJ *c*) D(O—O)(*l*) = 192.7 kJ; D(O—O)(*g*) = 146 kJ *d*) El rompimiento de enlaces en el líquido requiere más energía que romper los enlaces en la fase gaseosa. La disociación de enlaces en la fase líquida se puede considerar en dos etapas: vaporización del líquido seguida por la disociación del enlace en la fase gaseosa. La mayor entalpía de disociación de enlaces en la fase líquida se debe a la contribución de la entalpía de vaporización.

CAPÍTULO 9

9.1 La eliminación de un átomo del plano ecuatorial de la bipirámide trigonal de la figura 9.3 crea una forma de sube y baja. **9.3** *a*) Dos geometrías de dominio electrónico, lineal y bipiramidal trigonal *b*) Una geometría de dominio electrónico, bipiramidal trigonal *c*) Una geometría de dominio electrónico, octaédrica *d*) Una geometría de dominio electrónico, octaédrica *e*) Una geometría de dominio electrónico, octaédrica *f*) Una geometría de dominio electrónico, bipiramidal trigonal. (Esta pirámide triangular es una geometría molecular poco usual no listada en la tabla 9.3. Podría ocurrir si los sustituyentes ecuatoriales sobre la bipirámide trigonal fueran extremadamente voluminosos, originando que el par electrónico no ligado ocupe una posición axial). **9.5** *a*) La energía cero corresponde a dos átomos separados de Cl que no interactúan. Esta distancia infinita Cl—Cl está más allá del extremo derecho del eje horizontal en el diagrama. *b*) De acuerdo con el modelo del enlace de valencia, se traslapan los orbitales de valencia de los átomos que se aproximan, permitiendo que dos electrones ocupen mutuamente el espacio entre los dos núcleos y sean estabilizados por dos núcleos en lugar de uno. *c*) La distancia Cl—Cl en el mínimo de energía en la gráfica es la longitud de enlace Cl—Cl. *d*) En separaciones interatómicas más cortas que la distancia de enlace, los dos núcleos se empiezan a repeler entre sí, aumentando la energía global del sistema. *e*) La coordenada y del punto mínimo en la gráfica es una buena estimación de la energía de enlace Cl—Cl o intensidad de enlace. **9.6** $SiCl_4$, 109°; PF_3, 107°; SF_2, 105°. Cada molécula tiene una geometría tetraédrica de dominio electrónico, pero el número de pares electrónicos no ligados se incrementa de 0 a 2, respectivamente. Como los pares electrónicos no ligados ocupan más espacio que los pares de enlace, entonces se espera que los ángulos de enlace disminuyan en la serie. **9.9** *a*) i, dos orbitales atómicos *s*; ii, dos orbitales atómicos *p* que se traslapan de extremo a extremo; iii, dos orbitales atómicos *p* que se traslapan de lado a lado *b*) i, OM tipo σ; ii, OM tipo σ; iii, OM tipo π *c*) i, antienlace; ii, enlace; iii, antienlace *d*) i, el plano nodal está entre los centros atómicos, perpendicular al eje interatómico y equidistante de cada átomo. ii, hay dos planos nodales; ambos son perpendiculares al eje interatómico. Uno está a la izquierda del átomo de la izquierda y el segundo se encuentra a la derecha del átomo de la derecha. iii, existen dos planos nodales; uno está entre los centros atómicos, perpendicular al eje interatómico y equidistante de cada átomo. El segundo contiene el eje interatómico y es perpendicular al primero. **9.11** *a*) Sí. La forma establecida define el ángulo de enlace, y la longitud de enlace indica el tamaño. *b*) No. El átomo A podría tener 2, 3 o 4 pares electrónicos no ligados. **9.13** Una molécula con geometría molecular tetraédrica tiene un átomo en cada vértice del tetraedro. Una molécula piramidal trigonal tiene un vértice del tetraedro ocupado por un par electrónico no ligado en lugar de un átomo. **9.15** *a*) Un *dominio electrónico* es una región en una molécula donde es más probable encontrar a los electrones. *b*) Similar a los balones en la figura 9.5, cada dominio electrónico ocupa un volumen finito del espacio, de manera tal que ellos también adoptan un arreglo donde las repulsiones se minimizan. **9.17** *a*) El número de dominios electrónicos en una molécula o un ion es el número de enlaces (los enlaces dobles y triples cuentan como un dominio) más el número de pares electrónicos no ligados. *b*) Un *dominio electrónico de enlace* es una región entre dos átomos ligados que contiene uno o más pares de electrones enlazados. Un *dominio electrónico no enlazante* está localizado en un átomo sencillo y contiene un par de electrones no ligados. **9.19** *a*) Ningún efecto sobre la forma molecular *b*) un par no ligado en P influye en la forma molecular *c*) ningún efecto *d*) ningún efecto *e*) un par no ligado en S influye en la forma molecular **9.21** *a*) 2 *b*) 1 *c*) ninguno *d*) 3 **9.23** La geometría del dominio electrónico indicado por RPECV describe el arreglo de todos los dominios electrónicos ligados y no ligados. La geometría molecular describe justo las posiciones atómicas. En el H_2O hay 4 dominios electrónicos alrededor del oxígeno, así que la geometría del dominio electrónico es tetraédrica. Como existen 2 dominios ligados y 2 no ligados, la geometría es lisa. Se hace esta distinción porque todos los dominios electrónicos se deben considerar cuando se describen los arreglos atómicos y los ángulos de enlace en una molécula, pero la geometría molecular o forma es una descripción de las posiciones del átomo. **9.25** *a*) Tetraédrica, tetraédrica *b*) bipiramidal trigonal, forma de T *c*) octaédrica, piramidal cuadrada *d*) octaédrica, plana cuadrada **9.27** *a*) Lineal, lineal *b*) tetraédrica, piramidal trigonal *c*) bipiramidal trigonal, sube y baja *d*) octaédrica, octaédrica *e*) tetraédrica, tetraédrica *f*) lineal, lineal **9.29** *a*) i, plana trigonal; ii, tetraédrica; iii, bipiramidal trigonal *b*) i, 0; ii, 1; iii, 2 *c*) N y P *d*) Cl (o Br o I). Esta geometría molecular en forma de T se origina de una geometría de dominio electrónico bipiramidal trigonal con 2 dominios no ligados. Suponiendo que cada átomo de F tenga 3 dominios no ligados y solo forma enlaces sencillos con A, A debe tener 7 electrones de valencia y estar en o debajo de la tercera fila de

la tabla periódica para producir estos dominios electrónicos y las geometrías moleculares. **9.31** *a*) 1–109°, 2–109° *b*) 3–109° *c*) 5–180° *d*) 6–120°, 7–109°, 8–109° **9.33** Las dos moléculas con geometría de dominio electrónico bipiramidal trigonal, PF_3 y SF_4, tienen más de un ángulo de enlace F—A—*F*. **9.35** *a*) No obstante que ambos iones tienen 4 dominios electrónicos ligados, el total de 6 dominios alrededor de Br requiere geometría de dominio octaédrica y geometría molecular plana cuadrada, mientras que el total de 4 dominios respecto a B conduce a un dominio y a una geometría molecular tetraédricos. *b*) Cuanto menos electronegativo sea el átomo central, más grande será el dominio electrónico ligado, y mayor será el efecto de las fuerzas repulsivas en dominios ligados adyacentes. Cuanto menos electronegativo sea el átomo central, mayor la desviación de los ángulos tetraédricos ideales. Los ángulos variarán como $H_2O > H_2S > H_2Se$. **9.37** Un enlace dipolar es la distribución de carga asimétrica entre dos átomos ligados con electronegatividades desiguales. Un momento dipolar molecular es la suma tridimensional de todos los enlaces dipolares en una molécula. **9.39** (a) Sí. El vector momento dipolar neto apunta a lo largo del ángulo bisector de Cl—S—Cl. *b*) No, el $BeCl_2$ no tiene momento dipolar. **9.41** *a*) En el ejercicio 9.29, las moléculas ii y iii tendrán momentos dipolares no nulos. La molécula i carece de pares electrónicos no ligados en A, y los dipolos del enlace 3A-F están orientados de manera que se cancelan. Las moléculas ii y iii tienen pares electrónicos no ligados en A y sus dipolos de enlace no se cancelan. *b*) En el ejercicio 9.30, las moléculas i y ii tienen un momento dipolar cero. **9.43** *a*) IF *d*) PCl_3 y *f*) IF_5 son polares. **9.45** *a*) Estructuras de Lewis

Geometrías moleculares

Polar   No polar   Polar

b) El isómero central tiene un momento dipolar neto nulo. *c*) El C_2H_3Cl solo tiene un isómero y un momento dipolar. **9.47** *a*) El *traslape orbital* ocurre cuando los orbitales atómicos de valencia en dos átomos adyacentes comparten la misma región del espacio. *b*) Un enlace químico es una concentración de la densidad electrónica entre los núcleos de dos átomos. Esta concentración puede suceder porque los orbitales en los dos átomos se traslapan. **9.49** *a*) H—Mg—H, dominio electrónico lineal y geometría molecular *b*) La geometría de dominio electrónico lineal en MgH_2 requiere hibridación *sp*.

(c) H Mg

9.51

Molécula	Geometría de dominio electrónico	Hibridación del átomo central	¿Momento dipolar? Sí o no
CO_2	Lineal	*sp*	No
NH_3	Tetraédrica	sp^3	Sí
CH_4	Tetraédrica	sp^3	No
BH_3	Trigonal plana	sp^2	No
SF_4	Bipiramidal trigonal	No es aplicable	Sí
SF_6	Octaédrica	No es aplicable	No
H_2CO	Trigonal planar	sp^2	Sí
PF_5	Bipiramidal trigonal	No es aplicable	No
XeF_2	Bipiramidal trigonal	No es aplicable	No

9.53 *a*) B, [He]$2s^22p^1$. Un electrón 2*s* es "promovido" a un orbital 2*p* vacío. El orbital 2*s* y los dos orbitales 2*p* que contienen, cada uno, un electrón son hibridados para formar tres orbitales híbridos equivalentes en un arreglo plano trigonal. *b*) sp^2 *d*) Un orbital 2*p* sencillo no es hibridado. Es perpendicular al plano trigonal de los orbitales híbridos sp^2. **9.55** *a*) sp^2 *b*) sp^3 *c*) *sp* *d*) sp^3 **9.57** Ningún orbital híbrido analizado en este capítulo forma ángulos de 90° entre sí; los orbitales atómicos *p* son perpendiculares entre sí. 109.5°, sp^3; 120°, sp^2

9.59 *a*) σ *b*) π

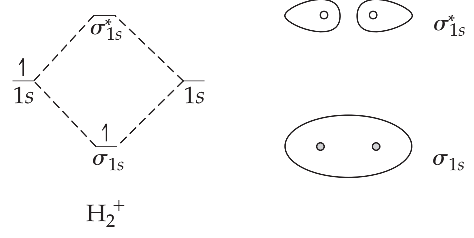
c) En general, un enlace σ es más fuerte que un enlace π porque existe un traslape orbital más extenso. *d*) No. El traslape de dos orbitales *s* da por resultado la densidad electrónica a lo largo del eje internuclear, mientras que un enlace π no tiene ninguno.

9.61 *a*)

H—C≡C—H

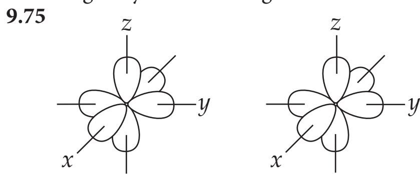
b) sp^3, sp^2, *sp* *c*) no plana, plana, plana *d*) 7 σ, 0 π; 5 σ, 1 π; 3 σ, 2π *e*) Los análogos Si tendrían la misma hibridación como los compuestos de C dados en el inciso *b*). El hecho de que el Si esté en la fila bajo C significa que tiene un mayor radio atómico de enlace y orbitales atómicos más grandes que C. Se requirió la gran cercanía de los átomos de Si para formar enlaces π fuertes y estables en Si_2H_4, y Si_2H_2 no es posible y estos análogos de Si no se forman fácilmente. **9.63** *a*) 18 electrones de valencia *b*) 16 electrones de valencia forman enlaces σ *c*) 2 electrones de valencia forman enlaces π. *d*) Ningún electrón de valencia es no ligado. *e*) Los átomos de C izquierdo y central están hibridados sp^2; el átomo C de la derecha es hibridado sp^3. **9.65** *a*) ~109° respecto al C más a la izquierda, sp^3; ~120° respecto al C de la derecha, sp^2 *b*) El O doblemente ligado puede verse como sp^2 y el otro como sp^3; el nitrógeno es sp^3 con ángulos de enlace de aproximadamente 109°. *c*) nueve enlaces σ, un enlace π **9.67** *a*) En un enlace π localizado, la densidad electrónica está concentrada entre los dos átomos que forman el enlace. En un enlace π deslocalizado, la densidad electrónica está dispersa en todos los átomos que aportan los orbitales *p* a la red. *b*) La existencia de más de una forma de resonancia es una buena indicación de que una molécula tendrá enlace π deslocalizado. *c*) deslocalizado **9.69** *a*) Lineal *b*) Cada uno de los dos átomos centrales de C tiene geometría plana trigonal con ángulos de enlace de ~120° entre ellos. Los átomos de C y O están en un plano con los átomos de H libres para girar en este plano y fuera de él. *c*) La molécula es plana con ángulos de enlace de ~120° respecto a los dos átomos de N. **9.71** *a*) Los orbitales híbridos son mezclas de orbitales atómicos de un átomo sencillo y permanecen localizados sobre ese átomo. Los orbitales moleculares son combinaciones de orbitales atómicos de dos o más átomos y son deslocalizados sobre al menos dos átomos. *b*) Cada OM puede mantener un máximo de dos electrones. *c*) Los orbitales moleculares antienlace pueden tener electrones en ellos.

9.73 *a*)



b) Existe un electrón en H_2^+. *c*) σ^1_{1s} *d*) BO = $\frac{1}{2}$ *e*) Caen aparte. Si el electrón individual en H_2^+ es excitado al orbital σ^*_{1s} su energía es más alta que la energía de un orbital atómico H 1*s*, y el H_2^+ se descompondrá en un átomo de hidrógeno y un ion hidrógeno.

9.75



a) 1 enlace σ *b*) 2 enlaces π c) 1 σ^* y 2 π^* **9.77** *a*) Cuando se comparten los mismos dos átomos ligados, el orden y la energía de enlace están direc-

tamente relacionados, mientras que el orden y la longitud de enlace están inversamente relacionados. Cuando se comparan diferentes núcleos ligados, no hay relaciones sencillas. *b*) No se espera que exista el Be_2; tiene un orden de enlace de cero y no está energéticamente favorecido sobre los átomos de Be aislados. El Be_2^+ tiene un orden de enlace de 0.5 y es ligeramente más bajo en energía que los átomos de Be aislados. Probablemente existirá en condiciones experimentales especiales. **9.79** *a*), *b*) Las sustancias que no tienen electrones no apareados son débilmente repelidos por un campo magnético. Esta propiedad se llama *diamagnetismo*. *c*) O_2^{2-}, Be_2^{2+} **9.81** *a*) B_2^+, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^1$, aumenta *b*) Li_2^+, $\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}\sigma_{2s}^1$, aumenta *c*) N_2^+, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^1$, aumenta *d*) Ne_2^{2+}, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*4}$, disminuye **9.83** CN, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^3$, orden de enlace = 2.5; CN^+, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^2$, orden de enlace = 2.0; CN^-, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4$, orden de enlace = 3.0. *a*) CN^- *b*) CN, CN^+ **9.85** *a*) 3*s*, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ *b*) π_{3p} *c*) 2 *d*) Si el diagrama de OM para P_2 es similar al de N_2, P_2 no tendrá electrones no apareados y será diamagnético. **9.89** SiF_4 es tetraédrico, SF_4 es tipo sube y baja, XeF_4 es plana cuadrada. Las formas son diferentes porque el número de dominios electrónicos no ligados es distinto en cada molécula, aunque todas tengan cuatro dominios electrónicos ligados. Los ángulos de enlace y, por consiguiente, la forma molecular están determinados por el número total de dominios electrónicos. **9.92** *a*) 2 enlaces σ, 2 enlaces π *b*) 3 enlaces σ, 4 enlaces π *c*) 3 enlaces σ, 1 enlace π *d*) 4 enlaces σ, 1 enlace π **9.94** BF_3 es plana trigonal, los dipolos de enlace B—F se cancelan y la molécula es no polar. PF_3 tiene una geometría de dominio electrónico tetraédrica con una posición ocupada por un par electrónico no ligado. El par electrónico no ligado asegura una distribución electrónica no simétrica y la molécula es polar.

9.99

a) La molécula es no plana. *b*) El aleno no tiene momento dipolar. *c*) El enlace en el aleno no se describiría como deslocalizado. Las nubes electrónicas π de los dos C═C adyacentes son mutuamente perpendiculares, así que no hay traslape y no existe deslocalización de electrones π. **9.101** *a*) Todos los átomos O tienen hibridación sp^2. *b*) Los dos enlaces σ están formados por el traslape de orbitales híbridos sp^2, el enlace σ está formado por el traslape de orbitales *p* atómicos, un par no ligado está en un orbital *p* atómico y los otros cinco pares no ligados están en orbitales híbridos sp^2. *c*) orbitales *p* atómicos no hibridados *d*) cuatro, dos del enlace π y dos del par no ligado en el orbital *p* atómico **9.104** $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^1\pi_{2p}^{*1}$ *a*) Paramagnético *b*) El orden de enlace del N_2 en el estado base es 3; en el primer estado excitado tiene un orden de enlace de 2. Debido a la reducción en el orden de enlace, el N_2 en el primer estado excitado tiene un enlace N—N más débil. **9.110** *a*) $2\,SF_4(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,OSF_4(g)$

b)

c) $\Delta H = -551$ kJ, exotérmico. *d*) La geometría de dominio electrónico es bipiramidal trigonal. El átomo de O puede ser ecuatorial o axial. *e*) Como F es más electronegativo que O, la estructura que minimiza los ángulos de F—S—F 90°, es la de O axial, de preferencia.

CAPÍTULO 10

10.1 En Marte sería mucho más fácil beber con una pajilla. Cuando una pajilla se coloca en un vaso con líquido, la atmósfera ejerce igual presión dentro y fuera de la pajilla. Al beber con la pajilla, se extrae aire y se reduce la presión sobre la parte líquida. Si solo se ejercen 0.007 atm sobre el líquido en el vaso, una muy pequeña reducción en la presión interior de la pajilla causará la elevación del líquido. **10.4** *a*) Conforme procede la reacción a temperatura y presión constantes, el número de partículas disminuye y decrece el volumen del recipiente. *b*) A medida que ocurre la reacción a volumen y temperatura constantes, el número de partículas disminuye y la presión se reduce. **10.7** *a*) $P_{rojo} < P_{amarillo} < P_{azul}$ *b*) $P_{rojo} = 0.28$ atm; $P_{amarillo} = 0.42$; $P_{azul} = 0.70$ atm **10.10** *a*) $P(ii) < P(i) = P(iii)$ *b*) $P_{He}(iii) < P_{He}(ii) < P_{He}(i)$ *c*) $d(ii) < d(i) < d(iii)$ *d*) Son iguales las energías cinéticas promedio de las partículas en los tres contenedores. **10.13** *a*) Un gas es mucho menos denso que un líquido. *b*) Un gas es mucho más compresible que un líquido. *c*) Todas las mezclas de gases son homogéneas. Moléculas de líquido similares forman mezclas homogéneas, mientras que moléculas muy distintas forman mezclas heterogéneas. *d*) Los gases y los líquidos se adaptan a la forma de su recipiente. Un gas también adopta el volumen de su contenedor, mientras que un líquido mantiene su propio volumen. **10.15** *a*) 1.8×10^3 kPa *b*) 18 atm *c*) 2.6×10^2 lb/in^2 **10.17** *a*) 10.3 m *b*) 2.1 atm **10.19** *a*) El tubo puede tener cualquier área de sección transversal. *b*) En equilibrio, la fuerza de gravedad por unidad de área que actúa sobre la columna de mercurio no es igual a la fuerza de gravedad por unidad de área que actúa sobre la atmósfera. *c*) La columna de mercurio está detenida por la presión de la atmósfera aplicada al recipiente exterior de mercurio. *d*) Si toma el barómetro de mercurio y lo lleva de viaje desde la playa a altas montañas, la altura de la columna de mercurio disminuirá con la elevación. **10.21** *a*) 0.349 atm *b*) 265 mm Hg *c*) 3.53×10^4 Pa *d*) 0.353 bar *e*) 5.13 psi **10.23** *a*) $P = 773.4$ torr *b*) $P = 1.018$ atm *c*) La presión en Chicago es mayor que la presión atmosférica estándar, así que tiene sentido clasificar a este sistema del clima como un "sistema de alta presión". **10.25** i. 0.31 atm ii. 1.88 atm iii. 0.136 atm **10.27** *a*) Si *V* disminuye por un factor de 4, *P* se incrementa en un factor de 4. *b*) Si *T* disminuye por un factor de 2, *P* disminuye en un factor de 2. *c*) Si *n* disminuye en un factor de 4, *P* disminuye en un factor de 4. **10.29** *a*) Si volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen números iguales de moléculas, y las moléculas reaccionan en las razones de pequeños números enteros, se deduce que los volúmenes de los gases en reacción están en las razones de pequeños números enteros. *b*) Como ambos gases están a la misma temperatura y presión, la razón de los números de átomos es la misma razón que la de los volúmenes. Hay 1.5 veces más átomos de Xe que de Ne. *c*) Sí. Por definición, un mol de un gas ideal contiene un número de Avogadro de partículas. A una temperatura y presión dadas, iguales números de partículas ocupan el mismo volumen, así que un mol de gas ideal siempre ocupará el mismo volumen a una temperatura y presión dadas. **10.31** *a*) Un gas ideal exhibe relaciones de presión, volumen y temperatura descritas por la ecuación $PV = nRT$. *b*) Ley de Boyle, $V = \text{constante}/P$; ley de Charles, $V = \text{constante} \times T$; ley de Avogadro, $V = \text{constante} \times n$. Juntando todas las igualdades: $V = (\text{constante} \times T \times n)/P$. La constante se denota con *R* y ambos lados de la ecuación se multiplican por *P*, $PV = nRT$. *c*) $PV = nRT$; *P* en atmósferas, *V* en litros, *n* en moles, *T* en kelvin. *d*) $R = 0.08315$ L-bar/mol-K. **10.33** El matraz A contiene el gas con M = 30 g/mol, y el matraz B contiene el gas con $\mathcal{M} = 60$ g/mol.

10.35

P	*V*	*n*	*T*
2.00 atm	1.00 L	0.500 mol	48.7 K
0.300 atm	0.250 L	3.05×10^{-3} mol	27°C
650 torr	11.2 L	0.333 mol	350 K
10.3 atm	585 mL	0.250 mol	295 K

10.37 8.2×10^2 kg He **10.39** *a*) 5.15×10^{22} moléculas *b*) 6.5 kg de aire **10.41** *a*) 91 atm *b*) 2.3×10^2 L **10.43** *a*) 29.8 g Cl_2 *b*) 9.42 L *c*) 501 K *d*) 2.28 atm **10.45** *a*) $n = 2 \times 10^{-4}$ mol O_2 *b*) La cucaracha necesita 8×10^{-3} moles de O_2 en 48 hrs, aproximadamente 100% del O_2 en la vasija. **10.47** *a*) 1.32×10^7 L *b*) 5.1×10^8 mol Hg **10.49** Para muestras de gas en las mismas condiciones, la masa molar determina la densidad. De los tres gases indicados, *c*) Cl_2 tiene la mayor masa molar. **10.51** *c*) Como los átomos de helio son de menor masa que la molécula de aire promedio, el gas de helio es menos denso que el aire. Así, el globo pesa menos que el aire desplazado por su volumen. **10.53** *a*) $d = 1.77$ g/L *b*) $\mathcal{M} = 80.1$ g/mol **10.55** $\mathcal{M} = 89.4$ g/mol **10.57** 4.1×10^{-9} g Mg **10.59** *a*) 21.4 L CO_2 *b*) 40.7 L O_2 **10.61** 0.402 g Zn **10.63** *a*) Cuando se abre la llave de paso, el volumen ocupado por el $N_2(g)$ se incrementa de 2.0 L a 5.0 L. $P_{N_2} = 0.40$ atm *b*) Cuando los gases se mezclan, el volumen de $O_2(g)$ aumenta de 3.0 a 5.0 L. $P_{O_2} = 1.2$ atm *c*) $P_t = 1.6$ atm

10.65 (a) $P_{He} = 1.87$ atm, $P_{Ne} = 0.807$ atm, $P_{Ar} = 0.269$ atm, *b*) $P_t = 2.95$ atm **10.67** $\chi_{CO_2} = 0.00039$ **10.69** $P_{CO_2} = 0.305$ atm, $P_t = 1.232$ atm **10.71** $P_{N_2} = 1.3$ atm, $P_{O_2} = 0.54$ atm, $P_{CO_2} = 0.27$ atm **10.73** 2.5 moles % O_2 **10.75** $P_t = 2.47$ atm **10.77** *a*) Incremento en temperatura a volumen constante o disminución en volumen o incremento en presión *b*) disminución en temperatura *c*) aumento en volumen, disminución en presión *d*) incremento en temperatura **10.79** El hecho de que los gases sean fácilmente compresibles apoya la suposición de que la mayor parte del volumen de un gas simple es espacio vacío. **10.81** La velocidad promedio es la suma de las velocidades de todas las partículas dividida entre el número total de partículas. La raíz de la velocidad cuadrática media es la velocidad de una molécula con la misma energía cinética que la energía cinética promedio de la muestra. La raíz de la velocidad cuadrática media es mayor para una muestra de gas dada a una temperatura fija, pero la diferencia entre las dos es pequeña. **10.83** *a*) Se incrementa la energía cinética promedio de las moléculas. *b*) Aumenta la raíz de la velocidad cuadrática media de las moléculas. *c*) Se incrementa la intensidad del impacto promedio con las paredes del recipiente. *d*) Aumenta el total de colisiones por segundo de las moléculas con las paredes. **10.85** *a*) En orden creciente en velocidad y decreciente en masa molar: $HBr < NF_3 < SO_2 < CO < Ne$ *b*) $u_{NF_3} = 324$ m/s *c*) La velocidad más probable de una molécula de ozono en la estratosfera es 306 m/s. **10.87** Efusión es el escape de moléculas de gas a través de un minúsculo orificio. Difusión es la distribución de un gas a través del espacio o a través de otra sustancia. **10.89** El orden creciente en velocidad de efusión es $^2H^{37}Cl < {^1H^{37}Cl} < {^2H^{35}Cl} < {^1H^{35}Cl}$. **10.91** As_4S_6 **10.93** *a*) El comportamiento de un gas no ideal se observa a muy altas presiones y a bajas temperaturas. *b*) Los volúmenes reales de las moléculas de gas y las fuerzas intermoleculares de atracción entre moléculas hacen que los gases se comporten de forma no ideal. *c*) De acuerdo con la ley del gas ideal, la razón PV/RT debería ser constante para una muestra de gas dada en todas las combinaciones de presión, volumen y temperatura. Si esta razón cambia al incrementar la presión, la muestra de gas no se está comportando de manera ideal. **10.95** El Ar ($a = 1.34$, $b = 0.0322$) se comportará de forma más semejante a un gas ideal que el CO_2 ($a = 3.59$, $b = 0.427$) a elevadas presiones. **10.97** *a*) $P = 4.89$ atm *b*) $P = 4.69$ atm *c*) Cualitativamente, las atracciones moleculares son más importantes a medida que disminuye la cantidad de espacio libre y se incrementa el número de colisiones moleculares. El volumen molecular es una gran parte del volumen total conforme disminuye el volumen del contenedor. **10.99** Del valor de *b* para Xe, el radio de no enlace es 2.72 Å. De la figura 7.6, el radio atómico de enlace del Xe es 1.30 Å. Se espera que el radio de enlace de un átomo sea más pequeño que su radio de no enlace, pero esta diferencia es bastante grande. **10.101** $V = 3.1$ mm^3 **10.105** *a*) 13.4 mol $C_3H_8(g)$ *b*) 1.47×10^3 mol $C_3H_8(l)$ *c*) La razón de moles del líquido a los moles de gas es 110. Mucho más moléculas y moles de líquido caben en un contenedor de volumen fijo porque existe mucho menos espacio entre moléculas en la fase líquida. **10.108** $P_t = 5.3 \times 10^2$ torr **10.111** 42.2 g O_2 **10.115** $T_2 = 687$ °C **10.120** *a*) P(ideal) = 177 atm *b*) P(Van der Waals) = 187.4 atm *c*) En las condiciones de este problema (gran número de moléculas de gas), domina la corrección por el volumen real de las moléculas. **10.123** *a*) 44.58% C, 6.596% H, 16.44% Cl, 32.38% N *b*) $C_8H_{14}N_5Cl$ *c*) Se requiere la masa molar del compuesto para determinar la fórmula molecular cuando se conoce la fórmula empírica. **10.128** *a*) 5.02×10^8 L $CH_3OH(l)$ *b*) $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$, $\Delta H° = -890.4$ kJ; ΔH para la combustión del metano es -1.10×10^{13} kJ. $CH_3OH(l) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$, $\Delta H° = -726.6$ kJ; ΔH para la combustión del metanol es -9.00×10^{12} kJ. *c*) El cambio de entalpía de la combustión de 1.00 L de $CH_4(l)$ es -2.59×10^4 kJ y para 1.00 L de $CH_3OH(l)$, -1.79×10^4 kJ. Claramente, el $CH_4(l)$ tiene la entalpía de combustión más alta por unidad de volumen.

CAPÍTULO 11

11.1 El diagrama describe mejor a un líquido. Las partículas están muy juntas, la mayoría casi tocándose, pero no hay un arreglo u orden regular. Esta regla descarta a una muestra gaseosa, donde las partículas están muy separadas, y a un sólido cristalino, el cual tiene una estructura regular repetitiva en las tres direcciones. **11.4** *a*) En su estado final, el metano es un gas a 185 °C. **11.5** *a*) 385 mm Hg *b*) 22 °C *c*) 47 °C **11.6** Cuanto más intensas sean las fuerzas intermoleculares, más alto será el punto de ebullición de un líquido. El propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$, tiene un enlace de hidrógeno y el más alto punto de ebullición. **11.7** *a*) Punto de ebullición normal, 360 K; punto de congelación normal, 260 K *b*) i. gas ii. sólido iii. líquido *c*) El punto triple es aproximadamente 185 K a 0.45 atm. **11.9** *a*) Sólido < líquido < gas *b*) gas < líquido < sólido *c*) La materia en el estado gaseoso se comprime muy fácilmente porque las partículas están bastante apartadas entre sí y existe mucho espacio vacío. **11.11** $Ar < CCl_4 < Si$ **11.13** *a*) Los volúmenes molares de Cl_2 y NH_3 son casi iguales porque ambos son gases. *b*) Al enfriar a 160 K, ambos compuestos se condensan a partir de la fase gaseosa al estado sólido, así que se espera un significativo descenso en el volumen molar. *c*) Los volúmenes molares son 0.0351 L/mol Cl_2 y 0.0203 L/mol NH_3 *d*) Los volúmenes molares del estado sólido no son tan similares como aquellos en el estado gaseoso, sobre todo porque el espacio vacío se ha ido y las características moleculares determinan las propiedades. El $Cl_2(s)$ es más pesado, tiene una mayor distancia de enlace y más débiles fuerzas intermoleculares, entonces tiene un volumen molar significativamente más grande que el $NH_3(s)$. *e*) Hay poco espacio vacío entre las moléculas en el estado líquido, así que se espera que sus volúmenes molares estén más cercanos a aquellos en el estado sólido que a aquellos en el estado gaseoso. **11.15** *a*) Fuerzas de dispersión de London *b*) fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión de London *c*) fuerzas dipolo-dipolo y en ciertos casos enlaces por puentes de hidrógeno. **11.17** *a*) SO_2, fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión de London *b*) CH_3COOH, dispersión de London, dipolo-dipolo y enlace de hidrógeno *c*) H_2Se, fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión de London (pero no enlaces de hidrógeno) **11.19** *a*) *Polarizabilidad* es la facilidad con la cual la distribución de carga en una molécula puede distorsionarse para producir un dipolo transitorio. *b*) El Sb es más polarizable porque sus electrones de valencia están muy apartados del núcleo y están precariamente ligados. *c*) en orden creciente de polarizabilidad: $CH_4 < SiH_4 < SiCl_4 < GeCl_4 < GeBr_4$ *d*) Las magnitudes de las fuerzas de dispersión de London y, por consiguiente, los puntos de ebullición de las moléculas aumentan conforme crece la polarizabilidad. El orden creciente de puntos de ebullición es el orden de polarizabilidad creciente dado en *c*). **11.21** *a*) H_2S *b*) CO_2 *c*) GeH_4 **11.23** Ambas moléculas de butano tipo varilla y las moléculas de 2-metilpropano esféricas experimentan fuerzas de dispersión. El mayor contacto superficial entre las moléculas de butano proporciona intensas fuerzas y produce un alto punto de ebullición. **11.25** *a*) Una molécula debe contener átomos de H, ligados con átomos de N, O o F, para participar en el enlace de hidrógeno con moléculas semejantes. *b*) CH_3NH_2 y CH_3OH **11.27** *a*) Al reemplazar un hidrógeno hidroxilo con un grupo CH_3, se elimina el enlace de hidrógeno en esa parte de la molécula. Esto reduce la intensidad de las fuerzas intermoleculares y conduce a un punto de ebullición más bajo. *b*) $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ es una molécula más larga y más polarizable con fuerzas de dispersión de London más intensas y, por lo tanto, con un punto más elevado de ebullición.
11.29

Propiedad física	**H_2O**	**H_2S**
Punto de ebullición normal, °C	100.00	−60.7
Punto de fusión normal, °C	0.00	−85.5

a) Con base en sus puntos de fusión y de ebullición normales mucho más altos, el H_2O tiene fuerzas intermoleculares bastante más intensas. El H_2O tiene enlace de hidrógeno, mientras que el H_2S tiene fuerzas dipolo-dipolo. *b*) El H_2S es probablemente un típico compuesto con menos espacio vacío en el sólido ordenado que en el líquido, así que el sólido es más denso que el líquido. Para el H_2O, maximizar el número de enlaces de hidrógeno a cada molécula en el sólido requiere más espacio vacío que en el líquido, y el sólido es menos denso. *c*) El calor específico es la energía necesaria para elevar la temperatura de un gramo de la sustancia en un grado Celsius. En agua, el enlace de hidrógeno es una fuerte interacción de atracción; se requiere de una gran energía para romperla e incrementar el movimiento molecular. **11.31** SO_4^{2-} tiene una mayor carga negativa que el BF_4^-, así que las atracciones electrostáticas ion-ion son mayores en las sales de sulfato y es menos probable que formen líquidos. **11.33** *a*) A medida que la temperatura se incrementa, crece el número de moléculas con suficiente energía cinética para superar a las fuerzas de atracción intermoleculares, y disminuyen la viscosidad y la tensión superficial. *b*) Las mismas fuerzas de

atracción que hacen difícil separar a las moléculas superficiales (alta tensión superficial) causan que las moléculas en alguna parte de la muestra resistan el movimiento relativo entre sí (alta viscosidad). **11.35** *a*) El $CHBr_3$ tiene una alta masa molar, es más polarizable y tiene fuerzas de dispersión más intensas, así que es más grande la tensión superficial. *b*) A medida que la temperatura se incrementa, disminuye la viscosidad del aceite porque aumenta la energía cinética promedio de las moléculas. *c*) Son débiles las fuerzas adhesivas entre el agua polar y la cera no polar para auto, así que la gran tensión superficial del agua hace que el líquido adopte la forma con el área superficial más pequeña, una esfera. *d*) Las fuerzas adhesivas entre el aceite no polar y la cera no polar para autos son parecidas a las fuerzas cohesivas en el aceite, así que las gotas de aceite se esparcen sobre el chasis encerado del auto. **11.37** *a*) Las tres moléculas tienen estructuras similares y experimentan los mismos tipos de fuerzas intermoleculares. A medida que aumenta la masa molar, crece la intensidad de las fuerzas de dispersión y también se incrementan los puntos de ebullición, la tensión superficial y las viscosidades. *b*) El etilenglicol tiene un grupo —OH a ambos extremos de la molécula. Esto aumenta considerablemente las posibilidades para enlaces de puente de hidrógeno; las fuerzas intermoleculares de atracción globales son mayores y la viscosidad del etilenglicol es mucho mayor. *c*) El agua tiene la más alta tensión superficial pero la más baja viscosidad porque es la más pequeña molécula en la serie. No existe una cadena de hidrocarburos para inhibir su fuerte atracción a las moléculas en el interior de la gota, lo que da por resultado una alta tensión superficial. La ausencia de una cadena de alquilos también significa que las moléculas pueden moverse con facilidad alrededor una de otra, lo que da por resultado una baja viscosidad. **11.39** *a*) Fusión, endotérmica *b*) evaporación, endotérmica **11.41** La fusión no requiere separación de moléculas, así que la necesidad de energía es menor que para la vaporización, donde las moléculas deben separarse. **11.43** 2.3×10^3 H_2O **11.45** *a*) 39.3 kJ *b*) 60 kJ **11.47** *a*) La presión crítica es la presión requerida para causar licuefacción a la temperatura crítica. *b*) Conforme aumenta la fuerza de atracción entre las moléculas, crece la temperatura crítica del compuesto. *c*) Todos los gases en la tabla 11.5 pueden licuarse a la temperatura del nitrógeno líquido, si existe suficiente presión. **11.49** *a*) Ningún efecto *b*) ningún efecto *c*) La presión de vapor disminuye al incrementarse las fuerzas intermoleculares de atracción porque muy pocas moléculas tienen suficiente energía cinética para superar a las fuerzas de atracción y escapar a la fase gaseosa. *d*) La presión de vapor aumenta al subir la temperatura porque se incrementan las energías cinéticas promedio de las moléculas. *e*) La presión de vapor disminuye al aumentar la densidad porque crecen las fuerzas intermoleculares de atracción. **11.51** *a*) $CBr_4 < CHBr_3 < CH_2Br_2 < CH_2Cl_2 < CH_3Cl < CH_4$. La tendencia es dominada por fuerzas de dispersión, aunque cuatro de las moléculas son polares. El orden creciente de volatilidad es el orden creciente de la presión de vapor, disminuyendo tanto la masa molar como la intensidad de las fuerzas de dispersión. *b*) El punto de ebullición aumenta a medida que crece la magnitud de las fuerzas intermoleculares; esto es el orden decreciente de volatilidad y el inverso del orden en el inciso *a*). $CH_4 < CH_3Cl < CH_2Cl_2 < CHBr_3 < CBr_4$ **11.53** *a*) En los dos sartenes, la temperatura del agua es la misma. *b*) La presión de vapor no depende del volumen o del área superficial del líquido. A la misma temperatura, las presiones de vapor del agua en los dos contenedores son iguales. **11.55** *a*) Aproximadamente 48 °C *b*) aproximadamente 340 torr *c*) aproximadamente 17 °C *d*) aproximadamente 1000 torr **11.57** *a*) El punto crítico es la temperatura y presión más allá de las cuales las fases gaseosas y líquidas son indistinguibles. *b*) La línea que separa las fases gaseosa y líquida termina en el punto crítico porque en condiciones más allá de la temperatura y presión críticas, no hay distinción entre gas y líquido. En términos experimentales, un gas no puede licuarse a temperaturas más altas que la temperatura crítica, sin importar la presión. **11.59** *a*) El $H_2O(g)$ se condensará a $H_2O(s)$ en aproximadamente 4 torr; a una presión más alta, quizá 5 atm o algo similar, el $H_2O(s)$ se fundirá para formar $H_2O(l)$. *b*) A 100 °C y 0.50 atm, el agua está en la fase gaseosa. Cuando se enfría, el vapor de agua se condensa a líquido aproximadamente a 82 °C, la temperatura en que la presión de vapor del agua líquida es 0.50 atm. Enfriamiento adicional da por resultado congelamiento aproximadamente a 0 °C. El punto de congelación del agua aumenta al disminuir la presión, así que a 0.50 atm la temperatura de congelación es levemente superior de 0 oC. **11.61** *a*) 24 K *b*) El neón se sublima a presiones menores que la presión del punto triple, 0.43 atm. *c*) No **11.63** *a*) El metano sobre la superficie de Titán probablemente exista en formas sólida y líquida. *b*) A medida que la presión disminuye al apartarse de la superficie de Titán, el $CH_4(l)$(a −178 °C) se vaporizará a $CH_4(g)$, y el $CH_4(s)$(a temperaturas debajo de −180 °C) se sublimará a $CH_4(g)$. **11.65** En una fase cristalina líquida nemática, las moléculas están alineadas a lo largo de sus amplios ejes, pero los extremos moleculares no están alineados. Las moléculas son libres para trasladarse en todas las dimensiones, pero no pueden estar o girar fuera del plano molecular, o se pierde el orden de la fase nemática y la muestra se convierte en un líquido ordinario. En este, las moléculas están orientadas aleatoriamente y son libres para moverse en cualquier dirección. **11.67** La presencia de grupos polares o de pares electrónicos no ligados conduce a interacciones dipolo-dipolo, relativamente fuertes, entre las moléculas. Estas son una parte significativa de la orientación de las fuerzas necesarias para la formación de un cristal líquido. **11.69** El orden se mantiene en al menos una dirección, de manera que las moléculas en una fase cristal líquido no son totalmente libres para cambiar de orientación. Esto hace a la fase cristalina-líquida más resistente a fluir, más viscosa, que el líquido isotrópico. **11.71** La fusión aporta suficiente energía cinética para interrumpir el alineamiento molecular en una dimensión en el sólido, produciendo una fase esméctica con el ordenamiento en dos dimensiones. Calentamiento adicional de la fase esméctica proporciona suficiente energía cinética para interrumpir el alineamiento en otra dimensión, produciendo una fase nemática con orden unidimensional. **11.73** *a*) Disminuye *b*) aumenta *c*) aumenta *d*) aumenta *e*) aumenta *f*) aumenta *g*) aumenta **11.77** Cuando en el benceno un H se sustituye por un halógeno, aumentan la masa molar, la polarizabilidad y la intensidad de las fuerzas de dispersión; el orden creciente de masa molar es el orden creciente de los puntos de ebullición para los primeros tres compuestos. El C_6H_5OH experimenta enlace por puentes de hidrógeno, la más intensa fuerza entre moléculas neutrales, así que tiene el más alto punto de ebullición. **11.82** *a*) La evaporación es un proceso endotérmico. El calor requerido para vaporizar el sudor es absorbido del cuerpo, ayudándolo a mantenerse fresco. *b*) La bomba de vacío reduce la presión de la atmósfera sobre el agua hasta que la presión atmosférica iguala a la presión de vapor del agua y el agua hierve. Hervir es un proceso endotérmico y la temperatura desciende si al sistema no le es posible absorber calor del entorno, lo suficientemente rápido. A medida que disminuye la temperatura del agua, esta se congela. **11.86** En las bajas temperaturas de la Antártida, las moléculas en la fase cristalina líquida tienen menos energía cinética debido a la temperatura, y el voltaje aplicado no puede ser suficiente para superar las fuerzas de orientación entre los extremos de las moléculas. Si algunas o todas las moléculas no giran cuando se aplica el voltaje, la pantalla no funcionará adecuadamente. **11.90**

$CH_3CH_2CH_3$ (i) $\mathcal{M} = 44$

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ (ii) $\mathcal{M} = 72$

$CH_3CH(Br)CH_3$ (iii) $\mathcal{M} = 123$

$CH_3C(=O)CH_3$ (iv) $\mathcal{M} = 58$

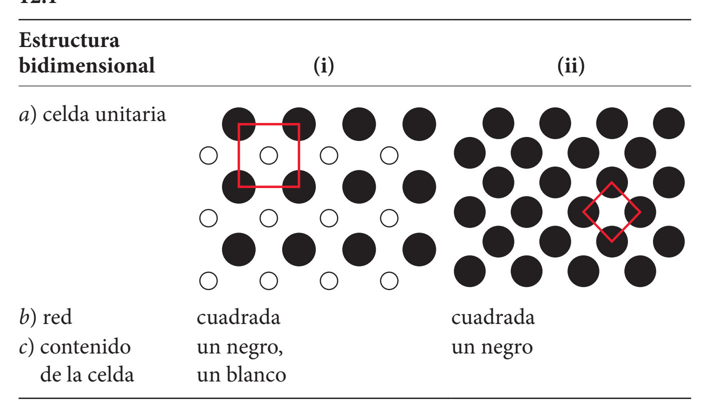
$CH_3CH_2CH_2Br$ (v) $\mathcal{M} = 123$

$CH_3CH_2CH_2OH$ (vi) $\mathcal{M} = 60$

a) Masa molar: Los compuestos i y ii tienen estructuras similares tipo varilla. La cadena más larga en ii conduce a una mayor masa molar, más intensas fuerzas de dispersión de London, y a un mayor calor de vaporización. *b*) Forma molecular: Los compuestos iii y v tienen la misma fórmula química e igual masa molar, pero difieren en la forma molecular. La forma más tipo varilla de v conduce a más contacto entre moléculas, mayores fuerzas de dispersión y a un más elevado calor de vaporización. *c*) Polaridad molecular: El compuesto iv tiene menor masa molar que ii, pero tiene un mayor calor de vaporización, el cual debe originarse por la presencia de fuerzas dipolo-dipolo. *d*) Interacciones por enlaces de puente de hidrógeno: Las moléculas v y vi tienen estructuras similares. No obstante que v tiene mayor masa molar y más intensas fuerzas de dispersión, el enlace de hidrógeno causa que vi tenga el más alto calor de vaporización. **11.93** *P*(vapor de benceno) = 98.7 torr

CAPÍTULO 12

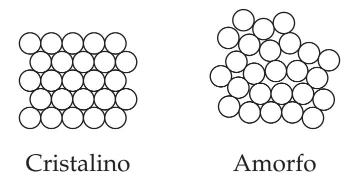
12.1



Estructura bidimensional	**(i)**	**(ii)**
a) celda unitaria		
b) red	cuadrada	cuadrada
c) contenido de la celda	un negro, un blanco	un negro

12.3 *a*) 1 átomo de Re y 3 átomos de O por celda unitaria *b*) 3.92 Å *c*) 6.46 g/cm^3 **12.5** Se espera que el polímero lineal *a*), con regiones ordenadas, sea más denso y tenga un mayor punto de fusión que el polímero ramificado *b*). **12.7** En sólidos moleculares, las relativamente débiles fuerzas intermoleculares ligan las moléculas en la red, así que se requiere relativamente poca energía para interrumpir esas fuerzas. En sólidos de red covalente, los enlaces covalentes unen a los átomos en una red extendida. Fusionar o deformar a un sólido de red covalente significa romper los enlaces covalentes, lo cual requiere una gran cantidad de energía. **12.9** *a*) Enlace de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London *b*) enlaces químicos covalentes *c*) enlaces iónicos *d*) enlaces metálicos **12.11** *a*) Iónico *b*) metálico *c*) red-covalente (también podría caracterizarse como iónico con algún carácter covalente a los enlaces). *d*) molecular *e*) molecular *f*) molecular **12.13** Debido a su punto de fusión relativamente alto y considerando sus propiedades como una disolución conductora, entonces el sólido debe ser iónico.

12.15

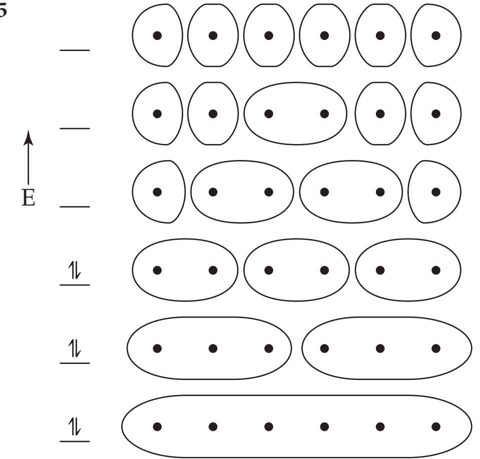


12.17

Estructura bidimensional	**(i)**	**(ii)**
a) celda unitaria		
b) γ, *a*, *b*	$\lambda = 90°$, $a = b$	$\lambda = 120°$, $a = b$
c) tipo de red	cuadrada	hexagonal

12.19 *a*) Ortorrómbica *d*) tetragonal **12.21** Triclínica, romboédrica **12.23** Existe un mínimo de dos átomos (metálicos) en una celda unitaria cúbica centrada. **12.25** *a*) Primitiva celda unitaria hexagonal *b*) NiAs **12.27** Al desplazarnos de izquierda a derecha en el periodo, aumentan la masa atómica y Z_{ef}. El incremento en Z_{ef} implica un menor radio atómico de enlace y también un menor volumen atómico. La masa crece, el volumen disminuye, y la densidad aumenta en la serie. La variación en las densidades refleja más cortas distancias de enlace metal-metal y un incremento en la extensión del enlace metal-metal. La intensidad de los enlaces metal-metal en la serie es probablemente el factor más importante que influye en el aumento de la densidad. **12.29** *a*) Los tipos de estructuras A y B tienen igual empacado denso y están más densamente empacados que la estructura tipo B. *b*) La estructura tipo B es la menos densamente empacada. **12.31** *a*) El radio de un átomo de Ir es 1.355 Å. *b*) La densidad del Ir es 22.67 g/cm^3 **12.33** *a*) 4 átomos de Al por celda unitaria *b*) número de coordinación = 12 *c*) a = 4.04 Å o 4.04×10^{-8} cm *d*) densidad = 2.71 g/cm^3 **12.35** Una *aleación* contiene átomos de más de un elemento y tiene las propiedades de un metal. En una *aleación en disolución*, los componentes están dispersos aleatoriamente. En una *aleación heterogénea* los componentes no se dispersan de manera uniforme y pueden distinguirse a nivel macroscópico. En un *compuesto intermetálico* los componentes han interactuado para formar una sustancia compuesta, como en Cu_3As. **12.37** *a*) Aleación intersticial *b*) aleación sustitucional *c*) compuesto intermetálico **12.39** *a*) Verdadero *b*) falso *c*) falso **12.41** *a*) Níquel o paladio, aleación sustitucional *b*) cobre, aleación sustitucional *c*) indio, compuesto intermetálico *d*) plata, aleación sustitucional **12.43** En el modelo del mar de electrones, los electrones de valencia se mueven respecto a la red metálica, mientras que los átomos metálicos permanecen más o menos fijos en su posición. Bajo la influencia de un potencial aplicado, los electrones son libres para moverse a través de la estructura, dando lugar a las conductividades térmica y eléctrica.

12.45



a) Seis AO requieren seis OM *b*) cero nodos en el orbital de más baja energía *c*) cinco nodos en el orbital de más alta energía *d*) dos nodos en el HOMO *e*) tres nodos en el LUMO. **12.47** *a*) Ag *b*) Zn. La ductilidad disminuye a medida que aumenta la intensidad del enlace metal-metal, produciendo una red más rígida, menos susceptible a la distorsión. **12.49** Moviéndose de Y a Mo, aumenta el número de electrones de valencia, la ocupación de la banda de enlace y la intensidad del enlace metálico. Un enlace metálico más fuerte requiere más energía para romper los enlaces y mover a los átomos, originando altos puntos de fusión. **12.51** *a*) $SrTiO_3$ *b*) Cada átomo de Sr se coordina con doce átomos de O en ocho celdas unitarias que contienen al átomo de Sr. **12.53** *a*) $a = 4.70$ Å *b*) 2.69 g/cm^3 **12.55** *a*) 7.711 g/cm^3 *b*) Se espera que el Se^{2-} tenga un radio iónico mayor que S^{2-}, así que el HgSe ocupará un mayor volumen y será más largo el borde de la celda unitaria. *c*) La densidad del HgSe es 8.241 g/cm^3. La mayor masa de Se se explica por la mayor densidad del HgSe. **12.57** *a*) Cs^+ e I^- tienen los radios más similares y adoptarán la estructura tipo CsCl. Los radios de Na^+ e I^- son algo diferentes; NaI adoptará la estructura tipo NaCl. Los radios de Cu^+ e I^- son muy diferentes; CuI tiene la estructura tipo ZnS. *b*) CsI, 8; NaI, 6; CuI, 4 **12.59** *a*) 6 *b*) 3 *c*) 6 **12.61** *a*) Falso *b*) verdadero **12.63** *a*) Los sólidos iónicos son mucho más propensos a disolverse en agua. *b*) Los sólidos de red covalente pueden convertirse en conductores eléctricos por medio de la sustitución química. **12.65** *a*) CdS *b*) GaN *c*) GaAs **12.67** Ge o Si (Ge es el más cercano al Ga en el radio atómico de enlace). **12.69** *a*) Un fotón de 1.1 eV corresponde a una longitud de onda de 1.1×10^{-6} m. *b*) De acuerdo con la figura, el Si puede absorber una porción de la luz visible que llega del Sol. **12.71** $\lambda = 560$ nm **12.73** La energía de la brecha es aproximadamente de 1.85 eV, lo cual corresponde a una longitud de onda de 672 nm. **12.75** Los monómeros son pequeñas moléculas con baja masa molecular que se unen para formar polímeros. Los tres monómeros mencionados en este capítulo son

$CH_2{=}CH{-}CH_3$ Propileno (propeno)

$CH_2{=}CH{-}C_6H_5$ Estireno (fenil eteno)

$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ Isopreno (2-metil-1, 3-butadieno)

12.77

$$CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}H \; + \; H{-}O{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow$$

Ácido acético Etanol

$$CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CH_2CH_3 \; + \; H_2O$$

Acetato de etilo

Si se combinan un ácido dicarboxílico y un dialcohol, existe el potencial para la propagación de la cadena polimérica en ambos extremos de ambos monómeros.

12.79 *a*) $HHC{=}CHCl$

b) $H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$ + $HO{-}C(=O){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C(=O){-}OH$

c) $HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$ + $HO{-}C(=O){-}C_6H_4{-}C(=O){-}OH$

12.81

HOOC–C_6H_4–COOH y H_2N–C_6H_4–NH_2

12.83 La flexibilidad de las cadenas moleculares genera flexibilidad del polímero. La flexibilidad es aumentada por las características moleculares que inhiben el orden, como la ramificación, y es disminuida por las características que apoyan el orden, como la reticulación o la densidad electrónica π delocalizada. La reticulación, la formación de enlaces químicos entre cadenas poliméricas, reduce la flexibilidad de las cadenas moleculares, incrementa la dureza del material y disminuye la reactividad química del polímero. **12.85** No. La función del polímero determina si la elevada masa molar y el alto grado de cristalinidad son propiedades deseables. Si el polímero se utilizará como una envoltura flexible o fibra, entonces la rigidez debida a la elevada masa molecular es una propiedad indeseable. **12.87** Si un sólido tiene dimensiones de nanoescalas de 1 a 10 nm, podría no haber suficientes átomos contribuyentes de los orbitales atómicos para producir bandas de energía continua de orbitales moleculares. **12.89** *a*) Falso. A medida que disminuye el tamaño de la partícula, también aumenta la energía de la brecha. *b*) Falso. Conforme disminuye el tamaño de la partícula, decrece la longitud de onda. **12.91** 2.47×10^5 átomos de Au **12.94** La estructura centrada en las caras tendrá la mayor densidad. **12.98** *a*) CsCl, primitiva red cúbica *b*) Au, red cúbica centrada en las caras *c*) NaCl, red cúbica centrada en las caras *d*) Po, red cúbica primitiva, raro para metales *e*) ZnS, red cúbica centrada en las caras **12.99** El estaño blanco tiene una estructura característica de un metal, mientras que el estaño gris tiene la estructura del diamante característica de los semiconductores del grupo 4A. El estaño blanco metálico tiene la mayor distancia de enlace porque los electrones de valencia son compartidos con doce de los vecinos más cercanos en lugar de estar localizados en cuatro enlaces, como en el estaño gris.

12.103

$$\left[-CF_2{-}CF_2- \right]_n$$

o

$$\left[-CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2- \right]$$

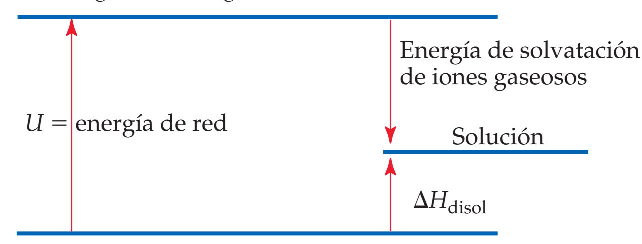
El Teflon™ se forma mediante la polimerización por adición. **12.105** Difracción, el fenómeno que permite medir distancias interatómicas en cristales, es más eficiente cuando la longitud de onda de la luz es similar a o menor que el tamaño del objeto que efectúa la difracción. Los tamaños atómicos son del orden de 1 a 10 Å, y las longitudes de onda de los rayos X también están en este intervalo. La longitud de onda de la luz visible, 400 a 700 nm o 4000 a 7000 Å, es muy larga para permitir la difracción efectiva mediante átomos (electrones) en cristales. **12.107** En un experimento de difracción, se espera que un cristal de Ge difracte rayos X a un ángulo θ más pequeño que un cristal de Si, suponiendo que los rayos X tienen la misma longitud de onda. **12.109** *a*) Los enlaces en un semiconductor serán debilitados por dopaje tipo *n*. *b*) Los enlaces en un semiconductor también serán debilitados por dopaje tipo *p*. **12.112** *a*) 109° *b*) 120° **12.113** *a*) $\Delta H = -82$ kJ/mol *b*) $\Delta H = -14$ kJ/mol (de cualquier reactivo) *c*) $\Delta H = 0$ kJ

CAPÍTULO 13

13.1 *a*) < *b*) < *c*) **13.3** Cuanto mayor sea la energía de red de un sólido iónico, más endotérmico será el proceso de disolver y menos soluble será la sal en agua. **13.7** La vitamina B_6 es muy soluble en agua debido a su pequeño tamaño y a su capacidad para extensas interacciones de enlace por puentes de hidrógeno. La vitamina E es soluble en grasas. La larga cadena de hidrocarburo tipo varilla conducirá a intensas fuerzas de dispersión entre la vitamina E y la mayoría de las grasas no polares. **13.9** *a*) Sí, la *molaridad* se altera con un cambio en la temperatura. La molaridad se define como moles de soluto por unidad de volumen de disolución. Un cambio de temperatura altera el volumen de la disolución y la molaridad. *b*) No, la *molalidad* no se modifica con un cambio en la temperatura. La molalidad se define como moles de soluto por kilogramo de disolvente. La temperatura no afecta a la masa ni a los moles. **13.13** Si la magnitud de ΔH_{mezcla} es pequeña en relación con la magnitud de ΔH_{soluto}, entonces ΔH_{disol} será grande y endotérmica (energéticamente desfavorable) y no se disolverá mucho soluto. **13.15** *a*) Dispersión *b*) enlace de hidrógeno *c*) ion-dipolo *d*) dipolo-dipolo **13.17** Muy soluble. Para que ΔH_{disol} sea negativo, ΔH_{mezc} debe tener mayor magnitud que $(\Delta H_{soluto} + \Delta H_{disolv})$. La entropía de mezclado siempre apoya la solubilidad. En este caso, la entalpía del sistema disminuye y aumenta la entropía, así que el compuesto iónico se disuelve. **13.19** *a*) ΔH_{soluto} *b*) ΔH_{mezc} **13.21** *a*) Como el soluto y el disolvente experimentan fuerzas de dispersión de London muy similares, la energía requerida para separarlos individualmente y la energía liberada cuando están mezclados son aproximadamente iguales. $\Delta H_{soluto} + \Delta H_{disolv} \approx -\Delta H_{mezc}$. Así, ΔH_{disol} es casi cero. *b*) Puesto que no hay fuerzas intermoleculares intensas para evitar que las moléculas se mezclen, entonces estas lo hacen espontáneamente debido al incremento en la aleatoriedad. **13.23** *a*) Supersaturada *b*) Agregar un cristal semilla. Un cristal semilla proporciona un núcleo de moléculas prealineadas, haciendo más fácil el ordenamiento de las partículas disueltas (cristalización). **13.25** *a*) No saturada *b*) saturada *c*) saturada *d*) no saturada **13.27** Los líquidos agua y glicerol forman mezclas homogéneas (disoluciones), sin importar las cantidades relativas de los dos componentes. Los grupos —OH de glicerol facilitan fuertes enlaces de hidrógeno similares a los del agua; semejante disuelve a semejante. **13.29** Tolueno, $C_6H_5CH_3$, es el mejor disolvente para solutos no polares. Sin grupos polares o pares electrónicos no ligados, este solo forma interacciones de dispersión consigo mismo y con otras moléculas. **13.31** *a*) Las interacciones de dispersión entre cadenas no polares $CH_3(CH_2)_{16}$ dominan las propiedades del ácido

esteárico, ocasionando que sea más soluble en el CCl_4 no polar. *b*) El dioxano puede actuar como un receptor de enlace de hidrógeno, así que será más soluble que el ciclohexano en agua. **13.33** *a*) CCl_4 es más soluble porque las fuerzas de dispersión entre las moléculas no polares de CCl_4 son similares a las fuerzas de dispersión en el hexano. *b*) El C_6H_6 es un hidrocarburo no polar y será más soluble en el hexano no polar. *c*) La larga cadena de hidrocarburo tipo varilla de ácido octanoico forma fuertes interacciones de dispersión y provoca que sea más soluble en hexano. **13.35** *a*) Se requiere un contenedor sellado para mantener una presión parcial de $CO_2(g)$ mayor que 1 atm sobre la bebida. *b*) Ya que la solubilidad de los gases se incrementa con la disminución de la temperatura, más $CO_2(g)$ permanecerá disuelto en la bebida si se mantiene fría. **13.37** $S_{He} = 5.6 \times 10^{-4}$ M, $S_{N_2} = 9.0 \times 10^{-4}$ *M* **13.39** *a*) 2.15% Na_2SO_4 por masa *b*) 3.15 ppm Ag **13.41** *a*) $X_{CH_3OH} = 0.0427$ *b*) 7.35% CH_3OH por masa *c*) 2.48 *m* CH_3OH **13.43** *a*) 1.46×10^{-2} *M* $Mg(NO_3)_2$ *b*) 1.12 *M* $LiClO_4 \cdot 3\ H_2O$ *c*) 0.350 *M* HNO_3 **13.45** *a*) 4.70 *m* C_6H_6 *b*) 0.235 *m* NaCl **13.47** *a*) 43.01% H_2SO_4 por masa *b*) $X_{H_2SO_4} = 0.122$ *c*) 7.69 *m* H_2SO_4 *d*) 5.827 *M* H_2SO_4 **13.49** *a*) $X_{CH_3OH} = 0.227$ *b*) 7.16 *m* CH_3OH *c*) 4.58 *M* CH_3OH **13.51** *a*) 0.150 mol $SrBr_2$ *b*) 1.56×10^{-2} mol KCl *c*) 4.44×10^{-2} mol $C_6H_{12}O_6$ **13.53** *a*) Pesar 1.3 g KBr, disolver en agua, diluir agitando a 0.75 L. *b*) Pesar 2.62 g KBr, disolverlo en 122.38 g H_2O para elaborar exactamente 125 g de 0.180 *m* en disolución. *c*) Disolver 244 g KBr en agua, diluir agitando a 1.85 L. *d*) Pesar 10.1 g KBr, disolverlo en una pequeña cantidad de agua y diluir a 0.568 L. **13.55** 71% HNO_3 por masa **13.57** *a*) 3.82 *m* Zn *b*) 26.8 *M* Zn **13.59** 1.8×10^{-3} *M* CO_2 **13.61** Disminución del punto de congelación, $\Delta T_f = K_f(m)$; elevación del punto de ebullición, $\Delta T_b = K_b(m)$; presión osmótica, $\Pi = MRT$; baja la presión de vapor, $P_A = X_A P_A^\circ$ **13.63** *a*) La sacarosa tiene mayor masa molar que la glucosa, así que la disolución de sacarosa tendrá muy pocas partículas con una alta presión de vapor. **13.65** *a*) $P_{H_2O} = 186.4$ torr *b*) 78.9 g $C_3H_8O_2$ **13.67** *a*) $X_{Eti} = 0.2812$ *b*) $P_{disol} = 238$ torr *c*) X_{Eti} en vapor = 0.472 **13.69** *a*) Ya que el NaCl es un electrolito fuerte, un mol de NaCl produce el doble de partículas disueltas que un mol del soluto molecular de $C_6H_{12}O_6$. La elevación del punto de ebullición está directamente relacionada con el total de moles de partículas disueltas, así que 0.10 m NaCl tiene el más alto punto de ebullición. *b*) 0.10 *m* NaCl: $\Delta T_b = 0.101$ °C, $T_b = 100.1$ °C; 0.10 *m* $C_6H_{12}O_6$: $\Delta T_b = 0.051$ °C, $T_b = 100.1$ °C *c*) Las interacciones entre iones en disolución dan por resultado un comportamiento no ideal. **13.71** 0.050 *m* LiBr < 0.120 *m* glucosa < 0.050 *m* $Zn(NO_3)_2$ **13.73** *a*) $T_f = -115.0$ °C, $T_b = 78.7$ °C *b*) $T_f = -67.3$ °C, $T_b = 64.2$ °C *c*) $T_f = -0.4$ °C, $T_b = 100.1$ °C *d*) $T_f = -0.6$ °C, $T_b = 100.2$ °C **13.75** 167 g $C_2H_6O_2$ **13.77** $\Pi = 0.0168$ atm = 12.7 torr **13.79** La masa molar experimental de adrenalina es 1.8×10^2 g. La estructura muestra una fórmula molecular de $C_9H_{13}NO_3$ con una masa molar de 183 g. Los dos valores concuerdan a dos cifras significativas, la precisión del experimento. **13.81** La masa molar de lisozima = 1.39×10^4 g **13.83** *a*) *i* = 2.8 *b*) La disolución más concentrada, cuanto más grande es el ion de apareamiento, más pequeño será el valor medido de *i*. **13.85** *a*) En el estado gaseoso, las partículas están muy separadas y las fuerzas intermoleculares de atracción son pequeñas. Cuando dos gases se combinan, todos los términos en la ecuación 13.1 son esencialmente cero y la mezcla siempre es homogénea. *b*) Para determinar si la dispersión de Faraday es una disolución verdadera o un coloide, conviene arrojar un haz de luz sobre este. Si la luz se dispersa, entonces la dispersión es un coloide. **13.87** *a*) Hidrofóbica *b*) hidrofílica *c*) hidrofóbica *d*) hidrofóbica (pero estabilizada por las cargas absorbidas). **13.89** Cuando los electrolitos se agregan a una suspensión de proteínas, los iones disueltos forman pares iónicos con las cargas superficiales de las proteínas, neutralizándolas de manera efectiva. La capacidad de la proteína para las interacciones ion-dipolo con el agua disminuye y el coloide se separa en una capa proteínica y una capa de agua. **13.91** La periferia de la molécula de BHT es principalmente de grupos tipo hidrocarburos, como $—CH_3$. El grupo —OH está sepultado adentro y probablemente hace muy poco para aumentar la solubilidad en agua. Así, el BHT tiene mayor probabilidad de ser soluble en el hidrocarburo hexano no polar, C_6H_{14}, que en agua polar. **13.94** *a*) $k_{Rn} = 7.27 \times 10^{-3}$ mol/L-atm *b*) $P_{Rn} = 1.1 \times 10^{-4}$ atm; $S_{Rn} = 8.1 \times 10^{-7}$ *M* **13.98** *a*) 2.69 *m* LiBr *b*) $X_{LiBr} = 0.0994$ *c*) 81.1% LiBr por masa **13.100** $X_{H_2O} = 0.808$; 0.0273 mol iones; 0.0136 mol NaCl **13.103** *a*) −0.6 °C *b*) −0.4 °C **13.106** *a*) CF_4, 1.7×10^{-4} *m*; $CClF_3$, 9×10^{-4} *m*; CCl_2F_2, 2.3×10^{-2} *m*; $CHClF_2$, 3.5×10^{-2} *m* *b*) La molalidad y la molaridad son numéricamente similares cuando los kilogramos de disolvente y los litros de disolución son casi iguales. Esto es verdadero cuando las disoluciones están diluidas y cuando la densidad del disolvente es cercana a 1 g/mL, como en este ejercicio. *c*) El agua es un disolvente polar; aumenta la solubilidad de los solutos a medida que crece su polaridad. El CF_4 no polar tiene la más baja solubilidad y el fluorocarbono más polar, $CHClF_2$, tiene la mayor solubilidad en H_2O. *d*) La constante de la ley de Henry para el $CHClF_2$ es 3.5×10^{-2} mol/L-atm. Este valor es más grande que la constante de la ley de Henry para el $N_2(g)$ porque el $N_2(g)$ es no polar y de menor masa molecular que el $CHClF_2$.

13.109

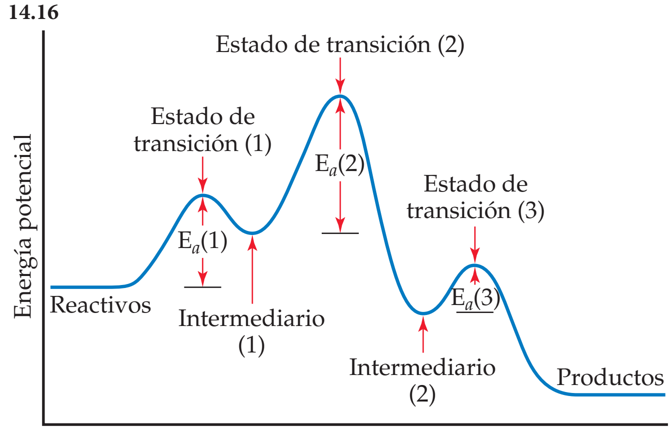


b) La energía de red (*U*) está inversamente relacionada con la distancia entre iones, así que las sales con largos cationes como $(CH_3)_4N^+$ tienen menores energías de red que las sales con cationes sencillos como Na^+. También los grupos $—CH_3$ en el largo catión son capaces de producir interacciones de dispersión con grupos no polares de las moléculas del disolvente, lo que da por resultado una energía de solvatación más negativa de los iones gaseosos. En general, para sales con largos cationes, la energía de red es menor (menos positiva), la energía de solvatación de los iones gaseosos es más negativa y ΔH_{disol} es menos endotérmico. Estas sales son más solubles en disolventes no acuosos polares. **13.112** El punto de congelación de la disolución LiOH(*ac*) es esencialmente cero, $T_f = -0.00058$ °C.

CAPÍTULO 14

14.1 Recipiente 2 **14.3** Ecuación *d*) **14.9** 1. Energía potencial total de los reactivos 2. E_a, energía de activación de la reacción 3. ΔE, cambio de energía neto para la reacción 4. energía potencial total de los productos **14.12** *a*) $NO_2 + F_2 \longrightarrow NO_2F + F$; $NO_2 + F \longrightarrow NO_2F$ *b*) $2NO_2 + F_2 \longrightarrow 2NO_2F$ *c*) F(flúor atómico) es el intermediario *d*) velocidad = $k[NO_2][F_2]$)

14.16



14.17 *a*) La velocidad de la reacción es el cambio en la cantidad de productos o reactivos en una determinada cantidad de tiempo. *b*) Las velocidades dependen de la concentración de los reactivos, del área superficial de los reactivos, de la temperatura y de la presencia de un catalizador. *c*) La estequiometría de la reacción (razones de moles de reactivos y productos) debe conocerse para relacionar la velocidad de desaparición de los reactivos con la velocidad de aparición de los productos.

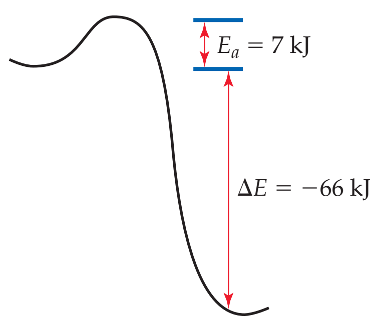
14.19

Tiempo (min)	Mol A	*a*) Mol B	[A] (mol/L)	Δ[A] (mol/L)	*b*) Velocidad (M/s)
0	0.065	0.000	0.65		
10	0.051	0.014	0.51	−0.14	2.3×10^{-4}
20	0.042	0.023	0.42	−0.09	1.5×10^{-4}
30	0.036	0.029	0.36	−0.06	1.0×10^{-4}
40	0.031	0.034	0.31	−0.05	0.8×10^{-4}

c) $\Delta[B]_{prom}/\Delta t = 1.3 \times 10^{-4}$ M/s
14.21 *a*)

Tiempo (s)	Intervalo de tiempo (s)	Concentración (M)	ΔM	Velocidad (M/s)
0		0.0165		
2,000	2,000	0.0110	−0.0055	28×10^{-7}
5,000	3,000	0.00591	−0.0051	17×10^{-7}
8,000	3,000	0.00314	−0.00277	9.23×10^{-7}
12,000	4,000	0.00137	−0.00177	4.43×10^{-7}
15,000	3,000	0.00074	−0.00063	2.1×10^{-7}

b) La velocidad promedio de reacción es 1.05×10^{-6} M/s. *c*) De acuerdo con las pendientes de las tangentes a la gráfica, las velocidades son 12×10^{-7} M/s en 5000 s, 5.8×10^{-7} M/s en 8000 s.
14.23
a) $-\Delta[H_2O_2]/\Delta t = \Delta[H_2]/\Delta t = \Delta[O_2]/\Delta t$
b) $-\frac{1}{2}\Delta[N_2O]/\Delta t = \frac{1}{2}\Delta[N_2]/\Delta t = \Delta[O_2]/\Delta t$
c) $-\Delta[N_2]/\Delta t = -1/3\Delta[H_2]/\Delta t = -1/2\Delta[NH_3]/2\Delta t$
d) $-\Delta[C_2H_5NH_2]/\Delta t = \Delta[C_2H_4]/\Delta t = \Delta[NH_3]/\Delta t$
14.25 *a*) $-\Delta[O_2]/\Delta t$ = 0.24 mol/s; $\Delta[H_2O]/\Delta t$ = 0.48 mol/s *b*) P_{total} disminuye por 28 torr/min. **14.27** *a*) Si [A] se duplica, no hay cambio en la velocidad o en la constante de velocidad. La velocidad global se ve inalterada porque [A] no aparece en la ley de velocidad; la constante de velocidad solo se modifica con un cambio en la temperatura. *b*) La reacción es de orden cero en A, de segundo orden en B y de segundo orden global. *c*) unidades de $k = M^{-1}s^{-1}$ **14.29** *a*) Velocidad $= k[N_2O_5]$ *b*) Velocidad $= 1.16 \times 10^{-4}$ M/s *c*) Cuando se duplica la concentración de N_2O_5, la velocidad se duplica. *d*) Cuando la concentración de N_2O_5 se reduce a la mitad, la velocidad se duplica. **14.31** *a*), *b*) $k = 1.7 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$ *c*) Si $[OH^-]$ se triplica, la velocidad se triplica. *d*) Si $[OH^-]$ y $[CH_3Br]$ se triplican, la velocidad se incrementa por un factor de 9. **14.33** *a*) Velocidad $= k[OCl^-][I^-]$ *b*) $k = 60$ $M^{-1}s^{-1}$ *c*) Velocidad $= 6.0 \times 10^{-5}$ M/s **14.35** *a*) Velocidad $= k[BF_3][NH_3]$ *b*) La reacción es de segundo orden global. *c*) $k_{prom} = 3.41$ $M^{-1}s^{-1}$ *d*) 0.170 M/s **14.37** *a*) Velocidad $= k[NO]^2[Br_2]$ *b*) $k_{prom} = 1.2 \times 10^4$ $M^{-2}s^{-1}$ *c*) $\frac{1}{2}\Delta[NOBr]/\Delta t = -\Delta[Br_2]/\Delta t$ *d*) $-\Delta[Br_2]/\Delta t =$ 8.4 M/s **14.39** *a*) $[A]_0$ es la concentración molar del reactivo A en el tiempo *t*. $t_{1/2}$ es el tiempo requerido para reducir $[A]_0$ por un factor de 2. *k* es la constante para una reacción particular. *b*) Una gráfica de ln[A] contra tiempo da una línea recta para una reacción de primer orden. *c*) En una gráfica de ln[A] contra tiempo, la constante de velocidad es la (−pendiente) de la línea recta. **14.41** Graficar [A] contra tiempo. **14.43** *a*) $k = 3.0 \times 10^{-6}$ s^{-1} *b*) $t_{1/2} = 3.2 \times 10^4$ s **14.45** *a*) P = 30 torr *b*) t = 51 s **14.47** Graficar ($\ln P_{SO_2Cl_2}$) contra tiempo, k = −pendiente = 2.19×10^{-5} s^{-1} **14.49** *a*) La gráfica de 1/[A] contra tiempo es lineal, así que la reacción es de segundo orden en [A]. *b*) $k = 0.040$ M^{-1} min^{-1} *c*) $t_{1/2}$ = 38 min **14.51** *a*) La gráfica de $1/[NO_2]$ contra tiempo es lineal, así que la reacción es de segundo orden en NO_2. *b*) k = pendiente = 10 $M^{-1}s^{-1}$ *c*) velocidad en 0.200 M = 0.400 M/s; velocidad en 0.100 M = 0.100 M/s; velocidad en 0.050 M = 0.025 M/s **14.53** *a*) La energía de la colisión y la orientación de las moléculas cuando estas colisionan determinan si ocurrirá una reacción. *b*) A una elevada temperatura, existen más colisiones totales y cada colisión es más energética. *c*) La constante de velocidad se incrementa con un aumento en la temperatura de reacción. **14.55** $f = 4.94 \times 10^{-2}$. A 400 K, aproximadamente 1 de cada 20 moléculas tiene esta energía cinética.
14.57 *a*)



b) E_a (inversa) = 73 kJ **14.59** *a*) Falso. Si se comparan dos reacciones con factores de colisión similares, la que tenga la mayor energía de activación será la más lenta. *b*) Falso. Una reacción que tiene una constante de velocidad pequeña tendrá un pequeño factor de frecuencia o una alta energía de activación, o ambos. *c*) Verdadero. **14.61** La reacción *b*) es la más rápida y la reacción *c*) es la más lenta. **14.63** *a*) $k = 1.1$ s^{-1} *b*) k = 13 s^{-1} *c*) El método en los incisos *a*) y *b*) supone que el modelo de colisión y, por consiguiente, la ecuación de Arrhenius describen la cinética de las reacciones. Es decir, la energía de activación es constante en el intervalo de temperatura bajo consideración. **14.65** Una gráfica de ln *k* contra $1/T$ tiene una pendiente de -5.71×10^3; $E_a = -R$(pendiente) = 47.5 kJ/mol. **14.67** La reacción ocurrirá 88 veces más rápido a 50 °C, suponiendo iguales concentraciones iniciales. **14.69** *a*) Una *reacción elemental* es un proceso que ocurre en un evento sencillo; el orden está dado por los coeficientes en la ecuación balanceada para la reacción. *b*) Una reacción elemental *unimolecular* solo involucra una molécula de reactivo; una reacción elemental *bimolecular* implica a dos moléculas de reactivo. *c*) Un *mecanismo de reacción* es una serie de reacciones elementales que describe cómo ocurre una reacción global y explica la ley de velocidad determinada experimentalmente. **14.71** Un estado de transición es una estructura de alta energía formada cuando uno o más reactivos colisionan y se distorsionan de manera que pueden conducir a la formación de productos. Un intermediario es el producto de una reacción elemental anterior en un mecanismo de reacción multietapas. **14.73** *a*) Unimolecular, velocidad $= k[Cl_2]$ *b*) bimolecular, velocidad $= k[OCl^-][H_2O]$ *c*) bimolecular, velocidad $= k[NO][Cl_2]$ **14.75** *a*) Dos intermediarios, B y C. *b*) tres estados de transición *c*) C $\longrightarrow$ D es la más rápida. *d*) endotérmica **14.77** *a*) $H_2(g) + 2\ ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2\ HCl(g)$ *b*) HI es el intermediario. *c*) Si la primera etapa es lenta, la ley de velocidad observada es velocidad $= k[H_2][ICl]$. **14.79** La gráfica de 1/[NO] contra tiempo es lineal con pendiente positiva, lo que indica que la reacción es de segundo orden en [NO]. La ley de velocidad obtenida suponiendo que la segunda etapa es la determinante de velocidad es velocidad $= [NO]^2[Cl_2]$. El mecanismo de dos etapas es congruente con los datos. **14.81** *a*) Un catalizador es una sustancia que cambia (usualmente incrementa) la velocidad de una reacción química sin sufrir un cambio químico permanente. *b*) Un catalizador homogéneo está en la misma fase que los reactivos, mientras que un catalizador heterogéneo está en una fase distinta. *c*) Un catalizador no tiene efecto sobre el cambio de entalpía global de una reacción, pero sí afecta la energía de activación. También puede afectar el factor de frecuencia. **14.83** *a*) 270 átomos de Pt en una esfera de 2.0 nm *b*) 200 átomos de Pt sobre la superficie de una esfera de 2.0 nm *c*) 74% de los átomos de Pt en la superficie *d*) 4300 átomos de Pt en una esfera de 5.0 nm; 1300 átomos de Pt sobre la superficie; 30% de los átomos de Pt en la superficie *e*) La esfera de 2 nm será sin duda más activa catalíticamente porque tiene un porcentaje mucho mayor de sus átomos en la superficie, donde pueden participar en la reacción química. **14.85** *a*) Multiplicar por 2 los coeficientes en la primera reacción y sumar. *b*) $NO_2(g)$ es un catalizador porque se consume y entonces se reproduce en la secuencia de la reacción. *c*) Este es un catalizador homogéneo. **14.87** *a*) El uso de apoyos químicamente estables hace posible obtener áreas superficiales muy grandes por unidad de masa del valioso catalizador metálico, porque el metal puede depositarse en una capa muy delgada, aun monomolecular, sobre la superficie de apoyo. *b*) Cuanto mayor sea el área superficial del catalizador, habrá más sitios de reacción, y más grande será la velocidad de la reacción catalizada.

14.89 Para poner dos átomos de D en un carbono simple, es necesario que uno de los enlaces C—H ya existentes en el etileno se rompa mientras la molécula se adsorbe, de manera que el átomo H se mueva como un átomo adsorbido y sea reemplazado por un átomo D. Esto requiere una mayor energía de activación que el simple hecho de adsorber C_2H_4 y sumar un átomo D a cada carbono. **14.91** *a*) Los organismos vivos operan eficientemente en un muy estrecho intervalo de temperatura; para los sistemas biológicos es crucial el papel de las enzimas como catalizadores homogéneos que aceleran las reacciones deseables, sin calentamiento y efectos laterales indeseables. *b*) catalasa: $2\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + O_2$; nitrogenasa: $N_2 \longrightarrow 2\ NH_3$ (fijación de nitrógeno) *c*) Este modelo supone que la velocidad del sustrato ligado que se transforma químicamente en producto ligado es baja y determinante de la velocidad. **14.93** La anhidrasa carbónica disminuye la energía de activación de la reacción por 42 kJ. **14.95** *a*) La reacción catalizada es aproximadamente 10,000,000 veces más rápida a 25 °C. *b*) La reacción catalizada es 180,000 veces más rápida a 125 °C. **14.99** *a*) Velocidad $= 4.7 \times 10^{-5}\ M/\text{s}$ *b*), *c*) $k = 0.84\ M^{-2}\ \text{s}^{-1}$ *d*) Si [NO] se incrementa por un factor de 1.8, la velocidad aumentaría por un factor de 3.2. **14.101** La reacción es de segundo orden en NO_2. Si $[NO_2]_0 = 0.100\ M$ y $[NO_2]_t = 0.025\ M$, se utiliza la forma integrada de la ecuación de velocidad de segundo orden para despejar *t*. $t = 48$ s **14.105** *a*) La vida media de ^{241}Am es 4.3×10^2 años, la de ^{125}I es 63 días *b*) ^{125}I decae a una velocidad mucho mayor. *c*) 0.13 mg de cada isótopo permanece después de tres vidas medias. *d*) La cantidad de ^{241}Am remanente después de 4 días es 1.00 mg. La cantidad de ^{125}I restante después de 4 días es 0.957 gramos. **14.109** La gráfica de $1/[C_5H_6]$ contra tiempo es lineal y la reacción es de segundo orden. $k = 0.167\ M^{-1}\ \text{s}^{-1}$ **14.112** *a*) Cuando las dos reacciones elementales se adicionan, $N_2O_2(g)$ aparece en ambos lados y se cancela, lo que da por resultado la reacción global. $2\ NO(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$ *b*) Primera reacción, $-[NO]/\Delta t = k[NO]^2$; segunda reacción, $-[H_2]/\Delta t = k[H_2][N_2O_2]$ *c*) N_2O_2 es el intermediario. *d*) Como $[H_2]$ aparece en la ley de velocidad, la segunda etapa debe ser lenta en relación con la primera. **14.115** *a*) $Cl_2(g) + CHCl_3(g) \longrightarrow HCl(g) + CCl_4(g)$ *b*) $Cl(g)$, $CCl_3(g)$ *c*) reacción 1, unimolecular; reacción 2, bimolecular; reacción 3, bimolecular *d*) La reacción 2 es determinante de la velocidad. *e*) Velocidad $= k[CHCl_3][Cl_2]^{1/2}$. **14.122** *a*) $k = 8 \times 10^7\ M^{-1}\ \text{s}^{-1}$

b) :Ṅ═Ö:

:Ö═N̈—F̤̈: ⟷ (:Ö̤—N̈═F̤̈)

c) El NOF está flexionado con un ángulo de enlace de aproximadamente 120°.

d) [O═N‧‧‧F—F]

e) La molécula de NO, deficiente de electrones, es atraída hacia F_2, rico en electrones, así que la fuerza impulsora para la formación del estado de transición es mayor que las simples colisiones aleatorias.

CAPÍTULO 15

15.1 $k_f > k_r$ *b*) La constante de equilibrio es mayor que 1. **15.7** De la más pequeña a la más grande constante de equilibrio, *c*) < *b*) < *a*). **15.11** K_c disminuye conforme *T* aumenta, así que la reacción es exotérmica. **15.13** *a*) $K_p = K_c = 8.1 \times 10^{-3}$. *b*) Como $k_f < k_r$, para que las dos velocidades sean iguales, [A] debe ser mayor que [B], y la presión parcial de A es mayor que la presión parcial de B. **15.15** *a*) $K_c = [N_2O][NO_2]/[NO]^3$; homogénea *b*) $K_c = [CS_2][H_2]^4/[CH_4][H_2S]^2$; homogénea *c*) $K_c = [CO]^4/[Ni(CO)_4]$; heterogénea *d*) $K_c = [H^+][F^-]/[HF]$; homogénea *e*) $K_c = [Ag^+]^2/[Zn^{2+}]$; heterogénea *f*) $K_c = [H^+][OH^-]$; homogénea *g*) $K_c = [H^+][OH^-]$; homogénea **15.17** *a*) Mayoritariamente reactivos *b*) principalmente productos **15.19** No, la constante de equilibrio nunca puede ser un número negativo. La constante de equilibrio es una razón de constantes de velocidad (o una razón de concentraciones), las cuales nunca son negativas. **15.21** $K_p = 1.0 \times 10^{-3}$ **15.23** *a*) El equilibrio favorece al NO y al Br_2 a esta temperatura. *b*) $K_c = 77$ *c*) $K_c = 8.8$ **15.25** *a*) $K_p = 0.541$ *b*) $K_p = 3.42$ *c*) $K_c = 281$ **15.27** $K_c = 0.14$ **15.29** Normalmente, los sólidos y los líquidos puros se excluyen de las expresiones de la constante de equilibrio porque sus concentraciones, la razón entre los moles de una sustancia y el volumen ocupado por esta, son constantes. **15.31** *a*) $K_p = P_{O_2}$ *b*) $K_c = [Hg(solv)]^4[O_2(solv)]$ **15.33** $K_c = 10.5$ **15.35** *a*) $K_p = 51$ *b*) $K_c = 2.1 \times 10^3$ **15.37** *a*) $[H_2] = 0.012\ M$, $[N_2] = 0.019\ M$, $[H_2O] = 0.138\ M$ *b*) $K_c = 653.7 = 7 \times 10^2$ **15.39** *a*) $P_{CO_2} = 4.10$ atm, $P_{H_2} = 2.05$ atm, $P_{H_2O} = 3.28$ atm *b*) $P_{CO_2} = 3.87$ atm, $P_{H_2} = 1.82$ atm, $P_{CO} = 0.23$ atm *c*) $K_p = 0.11$ **15.41** $K_c = 2.0 \times 10^4$ **15.43** *a*) Un cociente de reacción es el resultado de un conjunto general de concentraciones, mientras que la constante de equilibrio requiere concentraciones de equilibrio. *b*) A la derecha *c*) Las concentraciones empleadas para calcular *Q* deben ser concentraciones de equilibrio. **15.45** *a*) $Q = 1.1 \times 10^{-8}$, la reacción procederá a la izquierda. *b*) $Q = 5.5 \times 10^{-12}$, la reacción procederá a la derecha. *c*) $Q = 2.19 \times 10^{-10}$, la mezcla está en equilibrio. **15.47** $P_{Cl_2} = 5.0$ atm **15.49** *a*) $[Br_2] = 0.00767\ M$, $[Br] = 0.00282\ M$, 0.0451 g $Br(g)$ *b*) $[H_2] = 0.014\ M$, $[I_2] = 0.00859\ M$, $[HI] = 0.081\ M$, 21 g HI **15.51** $[NO] = 0.002\ M$, $[N_2] = [O_2] = 0.087\ M$ **15.53** La presión de equilibrio de $Br_2(g)$ es 0.416 atm. **15.55** *a*) $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3}\ M$ *b*) Se necesita un poco más de 1.0 g de $CaSO_4$ para tener algún $CaSO_4(s)$ no disuelto en equilibrio con 1.4 L de disolución saturada. **15.57** $[IBr] = 0.223\ M$, $[I_2] = [Br_2] = 0.0133\ M$ **15.59** *a*) $P_{CH_3I} = P_{HI} = 0.422$ torr, $P_{CH_4} = 104.7$ torr, $P_{I_2} = 7.54$ torr **15.61** *a*) El corrimiento del equilibrio hacia la derecha *b*) disminuye el valor de *K* *c*) corrimiento del equilibrio hacia la izquierda *d*) ningún efecto *e*) ningún efecto *f*) corrimiento del equilibrio hacia la derecha **15.63** *a*) Ningún efecto *b*) ningún efecto *c*) ningún efecto *d*) se incrementa la constante de equilibrio *e*) ningún efecto **15.65** *a*) $\Delta H° = -155.7$ kJ *b*) La reacción es exotérmica, así que la constante de equilibrio disminuirá al aumentar la temperatura. *c*) Δn no es igual a cero, entonces un cambio en el volumen a temperatura constante afectará la fracción de productos en la mezcla de equilibrio. **15.67** Un incremento en la presión favorece la formación de ozono. **15.71** $K_p = 24.7$; $K_c = 3.67 \times 10^{-3}$ **15.74** *a*) $P_{Br_2} = 1.61$ atm, $P_{NO} = 0.628$ atm, $P_{NOBr} = 0.179$ atm; $K_c = 0.0643$ *b*) $P_t = 0.968$ atm *c*) 10.49 g NOBr **15.77** En equilibrio, $P_{IBr} = 0.21$ atm, $P_{I_2} = P_{Br_2} = 1.9 \times 10^{-3}$ atm **15.80** $K_p = 4.33$, $K_c = 0.0480$ **15.83** $[CO_2] = [H_2] = 0.264\ M$, $[CO] = [H_2O] = 0.236\ M$ **15.87** *a*) 26% del CCl_4 se convierte en C y Cl_2. *b*) $P_{CCl_4} = 1.47$ atm, $P_{Cl_2} = 1.06$ atm **15.91** $Q = 8 \times 10^{-6}$. $Q > K_p$, así que el sistema no está en equilibrio; se desplazará a la izquierda para alcanzar el equilibrio. Un catalizador que acelera la reacción y, por lo tanto, promueve el logro del equilibrio disminuiría la concentración de CO en los gases de escape. **15.93** En equilibrio, $[H_6IO_4^-] = 0.0015\ M$ **15.97** A 850 °C, $K_p = 14.1$; a 950 °C, $K_p = 73.8$; a 1050 °C, $K_p = 2.7 \times 10^2$; a 1200 °C, $K_p = 1.7 \times 10^3$. Como *K* aumenta al incrementarse la temperatura, entonces la reacción es endotérmica.

CAPÍTULO 16

16.1 *a*) HX, el donador de H^+, es el ácido de Brønsted-Lowry. NH_3, el receptor de H^+, es la base de Brønsted-Lowry. *b*) HX, el receptor de pares electrónicos, es el ácido de Lewis. NH_3, el donador de pares electrónicos, es la base de Lewis. **16.3** *a*) HY es un ácido fuerte. No existen moléculas de HY neutrales en disolución, solo cationes H^+ y aniones Y^-. *b*) H tiene el menor valor de K_a. Tiene principalmente moléculas de ácido neutrales y muy pocos iones. *c*) HX tiene muy pocos H^+ y el mayor pH. **16.5** *a*) Verdadero. *b*) Falso. El naranja de metilo se vuelve amarillo a un pH ligeramente mayor que 4, así que la disolución B podría estar a cualquier pH mayor que 4. *c*) Verdadero. **16.7** *a*) Molécula A, NH_2OH (hidroxilamina), actúa como una base. La molécula A es un receptor de H^+ debido al par electrónico no ligado en el átomo de N del grupo amino (—NH_2), y no porque este contenga al grupo —OH. *b*) La molécula B, HCOOH (ácido fórmico), actúa como un ácido. La molécula contiene un grupo —COOH, donde el átomo H ligado a O es ionizable y el HCOOH es un donador de H^+. *c*) La molécula C, CH_3OH (metanol), es un alcohol orgánico. El átomo H ligado a O no es ionizable, y el grupo —OH no se disocia en disolución acuosa; no es un ácido ni una base. **16.9** *a*) Molécula *b*) es más ácida

porque su base conjugada está estabilizada (resonancia) y el equilibrio de ionización favorece a los productos más estables. *b*) Al aumentar la electronegatividad de X se incrementa la intensidad de ambos ácidos. A medida que X se hace más electronegativa y atrae más densidad electrónica, el enlace O—H se hace más débil, más polar y con mayor probabilidad de ionizarse. Un grupo X electronegativo también estabiliza la base conjugada aniónica, causando el equilibrio de ionización para favorecer a los productos e incrementar el valor de K_a. **16.11** Las disoluciones de HCl y H_2SO_4 conducen la electricidad, tienen sabor amargo, vuelven rojo al papel tornasol (son ácidos), neutralizan disoluciones de bases y reaccionan con metales activos para formar $H_2(g)$. Las disoluciones de HCl y H_2SO_4 tienen estas propiedades en común porque ambos compuestos son ácidos fuertes. Es decir, ambos ionizan completamente en H_2O para formar $H^+(ac)$ y un anión. (El HSO_4^- no se ioniza por completo, pero la primera etapa de ionización para el H_2SO_4 es completa). La presencia de iones permite a las disoluciones conducir la electricidad; la presencia de $H^+(ac)$ en exceso de 1×10^{-7} *M* explica las demás propiedades en la lista. **16.13** *a*) La definición de Arrhenius de un ácido está confinada a la disolución acuosa; la definición de Brønsted-Lowry se aplica a cualquier estado físico. *b*) HCl es el ácido de Brønsted-Lowry; NH_3 es la base de Brønsted-Lowry. **16.15** *a*) i. IO_3^- ii. NH_3 *b*) i. OH^- ii. H_3PO_4
16.17

Ácido +	Base $\rightleftharpoons$	Ácido conjugado +	Base conjugada
a) $NH_4^+(ac)$	$CN^-(ac)$	$HCN(ac)$	$NH_3(ac)$
b) $H_2O(l)$	$(CH_3)_3N(ac)$	$(CH_3)_3NH^+(ac)$	$OH^-(ac)$
c) $HCOOH(ac)$	$PO_4^{3-}(ac)$	$HPO_4^{2-}(ac)$	$HCOO^-(ac)$

16.19 *a*) Ácido: $HC_2O_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_2O_4^{2-}(ac) + H_3O^+(ac)$; Base: $HC_2O_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2C_2O_4(ac) + OH^-(ac)$. *b*) $H_2C_2O_4$ es el ácido conjugado de $HC_2O_4^-$. $C_2O_4^{2-}$ es la base conjugada de $HC_2O_4^-$. **16.21** *a*) CH_3COO^-, base débil; CH_3COOH, ácido débil *b*) HCO_3^-, base débil; H_2CO_3, ácido débil *c*) O_2^-, base fuerte; OH^-, base fuerte *d*) Cl^-, base despreciable; HCl, ácido fuerte *e*) NH_3, base débil; NH_4^+, ácido débil **16.23** *a*) HBr. Es uno de los siete ácidos fuertes. *b*) F^-. HCl es un ácido más fuerte que HF, así que F^- es la base conjugada más fuerte. **16.25** *a*) $OH^-(ac) + OH^-(ac)$, el equilibrio está a la derecha. *b*) $H_2S(ac) + CH_3COO^-(ac)$, el equilibrio yace a la derecha. *c*) $HNO_3(ac) + OH^-(ac)$, el equilibrio se localiza a la izquierda. **16.27** *a*) No. En agua pura, la única fuente de H^+ es la reacción de autoionización, la cual produce iguales concentraciones de H^+ y OH^-. A medida que cambia la temperatura del agua, se altera el valor de K_w, y también cambia el pH en el cual $[H^+] = [OH^-]$. **16.29** *a*) $[H^+] = 2.2 \times 10^{-11}$ *M*, básica *b*) $[H^+] = 1.1 \times 10^{-6}$ *M*, ácida *c*) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-8}$ *M*, básica **16.31** $[H^+] = [OH^-] = 3.5 \times 10^{-8}$ *M* **16.33** *a*) $[H^+]$ cambia por un factor de 100. *b*) $[H^+]$ cambia por un factor de 3.2 **16.35** *a*) $[H^+]$ disminuye, el pH aumenta *b*) El pH está entre 3 y 4. Mediante cálculos, pH = 3.2; la solución es ácida *c*) pH = 5.2 está entre pH 5 y pH 6, más cercano a pH = 5. Una buena estimación es H^+ 7×10^{-6} *M* y OH^- 3×10^{-9} *M*. Por cálculos, $[H^+] = 6 \times 10^{-6}$ *M* y $[OH^-] = 2 \times 10^{-9}$ *M*.
16.37

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	Ácida o básica
7.5×10^{-3} *M*	1.3×10^{-12} *M*	2.12	11.88	ácida
2.8×10^{-5} *M*	3.6×10^{-10} *M*	4.56	9.44	ácida
5.6×10^{-9} *M*	1.8×10^{-6} *M*	8.25	5.75	básica
5.0×10^{-9} *M*	2.0×10^{-6} *M*	8.30	5.70	básica

16.39 $[H^+] = 4.0 \times 10^{-8}$ *M*, $[OH^-] = 6.0 \times 10^{-7}$ *M*, pOH = 6.22 **16.41** *a*) Un ácido fuerte es completamente ionizado en una disolución acuosa. *b*) $[H^+] = 0.500$ *M* *c*) HCl, HBr, HI **16.43** *a*) $[H^+] = 8.5 \times 10^{-3}$ *M*, pH = 2.07 *b*) $[H^+] = 0.0419$ *M*, pH = 1.377 *c*) $[H^+] = 0.0250$ *M*, pH = 1.602 *d*) $[H^+] = 0.167$ *M*, pH = 0.778 **16.45** *a*) $[OH^-] = 3.0 \times 10^{-3}$ *M*, pH = 11.48 *b*) $[OH^-] = 0.3758$ *M*, pH = 13.5750 *c*) $[OH^-] = 8.75 \times 10^{-5}$ *M*, pH = 0.942 *d*) $[OH^-] = 0.17$ *M*, pH = 13.23 **16.47** 3.2×10^{-3} *M* NaOH **16.49** *a*) $HBrO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + BrO_2^-(ac)$, $K_a = [H^+][BrO_2^-]/[HBrO_2]$; $HBrO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + BrO_2^-(ac)$, $K_a = [H_3O^+][BrO_2^-]/[HBrO_2]$ *b*) $C_2H_5COOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + C_2H_5COO^-(ac)$, $K_a = [H^+][C_2H_5COO^-]/[C_2H_5COOH]$; $C_2H_5COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + C_2H_5COO^-(ac)$, $K_a = [H_3O^+][C_2H_5COO^-]/[C_2H_5COOH]$ **16.51** $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$ **16.53** $[H^+] = [ClCH_2COO^-] = 0.0110$ *M*, $[ClCH_2COOH] = 0.089$ *M*, $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$ **16.55** 0.089 *M* CH_3COOH **16.57** $[H^+] = [C_6H_5COO^-] = 1.8 \times 10^{-3}$ *M*, $[C_6H_5COOH] = 0.048$ *M* **16.59** *a*) $[H^+] = 1.1 \times 10^{-3}$ *M*, pH = 2.95 *b*) $[H^+] = 1.7 \times 10^{-4}$ *M*, pH = 3.76 *c*) $[OH^-] = 1.4 \times 10^{-5}$ *M*, pH = 9.15 **16.61** $[H^+] = 2.0 \times 10^{-2}$ *M*, pH = 1.71 **16.63** *a*) $[H^+] = 2.8 \times 10^{-3}$ *M*, 0.69% ionización *b*) $[H^+] = 1.4 \times 10^{-3}$ *M*, 1.4% ionización *c*) $[H^+] = 8.7 \times 10^{-4}$ *M*, 2.2% ionización **16.65** $HX(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + X^-(ac)$; $K_a = [H^+][X^-]/[HX]$. Suponga que es pequeño el porcentaje de ácido que ioniza. Sea $[H^+] = [X^-] = y$, $K_a = y^2/[HX]$; $y = K_a^{1/2}[HX]^{1/2}$. Porcentaje de ionización = $y/[HX] \times 100$. Al sustituir *y*, porcentaje de ionización = $100\ K_a^{1/2}[HX]^{1/2}/[HX]$ o $100\ K_a^{1/2}/[HX]^{1/2}$. Es decir, el porcentaje de ionización varía inversamente como la raíz cuadrada de la concentración de HX. **16.67** $[H^+] = 5.1 \times 10^{-3}$ *M*, pH = 2.29, $[C_6H_5O_7^{3-}] = 1.3 \times 10^{-9}$ *M*. No es válida la aproximación de que la primera ionización es menos del 5% de la concentración de ácido total; debe resolverse la ecuación cuadrática. La $[H^+]$ producida de la segunda y tercera ionizaciones es pequeña con respecto a la presente en la primera etapa; la segunda y tercera ionizaciones pueden despreciarse al calcular la $[H^+]$ y el pH. $[C_6H_5O_7^{3-}]$ es mucho menos que $[H^+]$. **16.69** *a*) $HONH_3^+$ *b*) Cuando la hidroxilamina actúa como base, el átomo de nitrógeno acepta un protón. *c*) En la hidroxilamina, O y N están los átomos con pares electrónicos no ligados; en la molécula neutral ambos tiene cargas formales nulas. El nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno y más proclive a compartir un solitario par de electrones con un H^+ entrante (y deficiente de electrones). El catión resultante con la carga formal +1 en N es más estable que el de carga formal +1 en O.

16.71 *a*) $(CH_3)_2NH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+(ac) + OH^-(ac)$; $K_b = [(CH_3)_2NH_2^+][OH^-]/[(CH_3)_2NH]$ *b*) $CO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + OH^-(ac)$; $K_b = [HCO_3^-][OH^-]/[(CO_3^{2-})]$ *c*) $HCOO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOOH(ac) + OH^-(ac)$ $K_b = [HCOOH][OH^-]/[HCOO^-]$
16.73 De la fórmula cuadrática, $[OH^-] = 6.6 \times 10^{-3}$ *M*, pH = 11.82.
16.75 *a*) $[C_{10}H_{15}ON] = 0.033$ *M*, $[C_{10}H_{15}ONH^+] = [OH^-] = 2.1 \times 10^{-3}$ *M* *b*) $K_b = 1.4 \times 10^{-4}$ **16.77** *a*) Para un par ácido conjugado/base conjugada como $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$, K_b para la base conjugada siempre puede calcularse a partir de K_a para el ácido conjugado, así que no es necesaria una lista separada de valores de K_b. *b*) $K_b = 7.7 \times 10^{-5}$ *c*) El fenolato es una base más fuerte que NH_3. **16.79** *a*) El ácido acético es más fuerte. *b*) El ion hipoclorito es la base más fuerte. *c*) Para CH_3COO^-, $K_b = 5.6 \times 10^{-10}$; para ClO^-, $K_b = 3.3 \times 10^{-7}$. **16.81** *a*) $[OH^-] = 6.3 \times 10^{-4}$ *M*, pH = 10.80 *b*) $[OH^-] = 9.2 \times 10^{-5}$ *M*, pH = 9.96 *c*) $[OH^-] = 3.3 \times 10^{-6}$ *M*, pH = 8.52 **16.83** *a*) Ácido *b*) ácido *c*) base *d*) neutral *e*) ácido **16.85** K_b para el anión de la sal desconocida es 1.4×10^{-11}; K_a para el ácido conjugado es 7.1×10^{-4}. El ácido conjugado es HF y la sal es NaF. **16.87** *a*) A medida que aumenta la electronegatividad del átomo central (X), se incre-

menta la magnitud del oxiácido. *b*) Conforme crece el número de átomos de oxígeno no protonados en la molécula, aumenta la magnitud del oxiácido. **16.89** *a*) El HNO_3 es un ácido más fuerte porque tiene un átomo de oxígeno no protonado más y, por consiguiente, un mayor número de oxidación en N. *b*) Para hidruros binarios, la magnitud del ácido aumenta al descender en una familia, de manera que el H_2S es un ácido más fuerte que H_2O. *c*) El H_2SO_4 es un ácido más fuerte porque el H^+ está mucho más herméticamente sostenido por el anión HSO_4^-. *d*) Para oxiácidos, cuanto mayor sea la electronegatividad del átomo central, más fuerte será el ácido, así que H_2SO_4 es el ácido más fuerte. *e*) CCl_3COOH es más fuerte porque los átomos electronegativos de Cl retiran la densidad electrónica de otras partes de la molécula, lo cual debilita el enlace O—H y estabiliza la base conjugada aniónica. Ambos efectos favorecen a la ionización incrementada y a la magnitud del ácido. **16.91** *a*) BrO^- *b*) BrO^- *c*) HPO_4^{2-} **16.93** *a*) Verdadero *b*) Falso. En una serie de ácidos que tienen el mismo átomo central, la magnitud del ácido se incrementa con el número de átomos de oxígeno no protonados ligados al átomo central. *c*) Falso. El H_2Te es un ácido más fuerte que el H_2S porque el enlace H—Te es más largo, más débil y más fácil de ionizar que el enlace H—S. **16.95** Sí. La definición de Arrhenius de una base, un donador $O^-(ac)$, es más restrictiva; la definición de Brønsted, un H^+ aceptor, es más general; y la definición de Lewis, un donador de pares electrónicos, es la más general. Cualquier sustancia que satisfaga la estrecha definición de Arrhenius cumplirá con las definiciones más amplias de Brønsted y Lewis. **16.97** *a*) Ácido, $Fe(ClO_4)_3$ o Fe^{3+}; base, H_2O *b*) Ácido, H_2O; base, CN^- *c*) Ácido, BF_3; base, $(CH_3)_3N$ *d*) Ácido, HIO; base, NH_2^- **16.99** *a*) Cu^{2+}, alta carga del catión *b*) Fe^{3+}, alta carga del catión *c*) Al^{3+}, muy pequeño radio del catión, misma carga **16.101** $(C_2H_5)_3N$ es una base más fuerte que NH_3 en virtud de su menor pK_b. **16.104** $K = 3.3 \times 10^7$ **16.107** *a*) Para disoluciones con iguales concentraciones, el ácido más débil tendrá una $[H^+]$ más baja y un pH más alto. *b*) El ácido con $K_a = 8 \times 10^{-5}$ es el ácido más débil, así que tiene el pH más alto. *c*) La base con $pK_b = 4.5$ es la base más fuerte, tiene la mayor $[OH^-]$ y la menor $[H^+]$, y por lo tanto, el más alto pH. **16.109** $K_a = 1.4 \times 10^{-5}$ **16.115** 6.0×10^{13} iones H^+ **16.118** *a*) A la precisión de los datos reportados, hace 40 años el pH del agua de lluvia fue 5.4, no muy diferente del pH actual. Con cifras significativas adicionales, $[H^+] = 3.61 \times 10^{-6}$ *M*, pH = 5.443 *b*) Un cubo de 20.0 L de agua de lluvia actual (con cifras significativas adicionales, 0.0200 L) contiene 0.02 L de CO_2 disuelto.

16.119 *a*)

:Cl—Al—Cl:
　　　|
　　:Cl:

La geometría de dominio electrónico y la estructura molecular son planas trigonales. *b*) El átomo de Al es deficiente de electrones. Actúa de forma semejante a un ácido de Lewis para completar su octeto.

c) :Cl:—Al(—:Cl:)(—:Cl:) + :NH_3 ⟶ Cl_3Al—NH_3

d) La teoría de Lewis es más adecuada. El H^+ y el $AlCl_3$ son receptores de pares electrónicos. **16.121** Rx 1, $\Delta H = 104$ kJ; Rx 2, $\Delta H = -32$ kJ. La reacción 2 es exotérmica, mientras que la reacción 1 es endotérmica. Para ácidos binarios con átomos pesados (X) en la misma familia, cuanto más largo y más débil es el enlace H—X, más fuerte será el ácido (y más exotérmica la reacción de ionización). **16.124** *a*) $K(\text{i}) = 5.6 \times 10^3$, $K(\text{ii}) = 10$ *b*) i y ii tienen $K > 1$, así que ambos podrían escribirse con una flecha sencilla.

CAPÍTULO 17

17.1 La caja central tiene el pH más elevado. Para cantidades iguales de ácido HX, cuanto mayor es la cantidad de base conjugada X^-, menor será la cantidad de H^+ y más alto el pH. **17.4** *a*) Dibujo 3 *b*) Dibujo 1 *c*) Dibujo 2 **17.7** *a*) La curva roja corresponde a la disolución ácida más concentrada. *b*) En la curva de titulación de un ácido débil, $pH = pK_a$ en el volumen a mitad de camino al punto de equivalencia. En este volumen, la curva roja tiene el menor pKa y la mayor K_a. **17.10** *a*) $Q = 4.67 \times 10^{-6}$; $Q < K_{sp}$ y la disolución no está saturada. *b*) El $Ca(OH)_2$ precipita formas en el vaso de precipitado iii. **17.13** *a*) La extensión de ionización de un electrolito débil disminuye cuando un electrolito fuerte que contiene un ion en común con el electrolito débil se adiciona a este. *b*) $NaNO_2$ **17.15** *a*) $[H^+] = 1.8 \times 10^{-5}$ *M*, pH = 4.73 *b*) $[OH^-] = 4.8 \times 10^{-5}$ *M*, pH = 9.68 *c*) $[H^+] = 1.4 \times 10^{-5}$ *M*, pH = 4.87 **17.17** *a*) 4.5% ionización *b*) 0.018% ionización **17.19** En una mezcla de CH_3COOH y de CH_3COONa, el CH_3COOH reacciona con la base adicionada y el CH_3COO^- se combina con un ácido adicionado, dejando a $[H^+]$ relativamente inalterada. No obstante que HCl y Cl^- son un par ácido-base conjugado, el Cl^- no tiene tendencia a combinarse con el ácido agregado para formar HCl no disociado. Cualquier ácido adicionado simplemente aumenta $[H^+]$ en una mezcla HCl—NaCl. **17.21** *a*) pH = 3.82 *b*) pH = 3.96 **17.23** *a*) pH = 5.26 *b*) $Na^+(ac) + CH_3COO^-(ac) + H^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow CH_3COOH(ac) + Na^+(ac) + Cl^-(ac)$ *c*) $CH_3COOH(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) + Na^+(ac)$ **17.25** *a*) pH = 1.58 *b*) 36 g NaF **17.27** *a*) pH = 4.86 *b*) pH = 5.0 *c*) pH = 4.71 **17.29** *a*) $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 11$ *b*) $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 5.4$ **17.31** 360 mL de 0.10 *M* HCOONa, 640 mL de 0.10 *M* HCOOH **17.33** *a*) Curva B *b*) pH en el punto de equivalencia aproximado de la curva A = 8.0, pH en el punto de equivalencia aproximado de la curva B = 7.0 *c*) Para iguales volúmenes de A y B, la concentración del ácido B es mayor, porque requiere un mayor volumen de base para lograr el punto de equivalencia. **17.35** *a*) Falso *b*) verdadero *c*) verdadero **17.37** *a*) Arriba de pH 7 *b*) Debajo de pH 7 *c*) en pH 7 **17.39** El segundo cambio de color de azul timol está en el correcto intervalo de pH para mostrar el punto de equivalencia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte. **17.41** *a*) 42.4 mL NaOH disoln *b*) 35.0 mL NaOH disoln *c*) 29.8 mL NaOH disoln **17.43** *a*) pH = 1.54 *b*) pH = 3.30 *c*) pH = 7.00 *d*) pH = 10.69 *e*) pH = 12.74 **17.45** *a*) pH = 2.78 *b*) pH = 4.74 *c*) pH = 6.58 *d*) pH = 8.81 *e*) pH = 11.03 *f*) pH = 12.42 **17.47** *a*) pH = 7.00 *b*) $[HONH_3^+] = 0.100$ *M*, pH = 3.52 *c*) $[C_6H_5NH_3^+] = 0.100$ *M*, pH = 2.82 **17.49** *a*) La concentración de sólido no disuelto no aparece en la solubilidad de la expresión del producto porque es constante. *b*) $K_{ps} = [Ag^+][I^-]$; $K_{ps} = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}]$; $K_{ps} = [Fe^{2+}][OH^-]^2$; $K_{ps} = [Hg_2^{2+}][Br^-]^2$ **17.51** *a*) $K_{ps} = 7.63 \times 10^{-9}$ *b*) $K_{ps} = 2.7 \times 10^{-9}$ *c*) 5.3×10^{-4} mol $Ba(IO_3)_2$/L **17.53** $K_{sp} = 2.3 \times 10^{-9}$ **17.55** *a*) 7.1×10^{-7} mol AgBr/L *b*) 1.7×10^{-11} mol AgBr/L *c*) 5.0×10^{-12} mol AgBr/L **17.57** *a*) Se incrementa la cantidad de $CaF_2(s)$ en el fondo del vaso de precipitados. *b*) Aumenta $[Ca^{2+}]$ en disolución. *c*) Disminuye $[F^-]$ en disolución. **17.59** *a*) 1.4×10^3 g $Mn(OH)_2$/L *b*) 0.014 g/L *c*) 3.6×10^{-7} g/L **17.61** Más soluble en ácido: *a*) $ZnCO_3$ *b*) ZnS *d*) AgCN *e*) $Ba_3(PO_4)_2$ **17.63** $[Ni^{2+}] = 1 \times 10^{-8}$ *M* **17.65** *a*) 9.1×10^{-9} mol AgI/L agua pura *b*) $K = K_{sp} \times K_f = 8 \times 10^4$ *c*) 0.0500 mol AgI/L 0.100 *M* NaCN **17.67** *a*) $Q < K_{ps}$; ningún $Ca(OH)_2$ precipita *b*) $Q < K_{ps}$; ningún Ag_2SO_4 precipita. **17.69** pH = 11.5 **17.71** El AgI precipitará primero, en $[I^-] = 4.2 \times 10^{-13}$ *M*. **17.73** El AgCl precipitará primero. **17.75** Los primeros dos experimentos eliminan al grupo 1 y a 2 iones (figura 17.23). La ausencia de precipitados de fosfato insoluble en el filtrado del tercer experimento descarta a los iones del grupo 4. Los iones que podrían estar en la muestra son aquellos del grupo 3, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} o Co^{2+}, y del grupo 5, NH_4^+, Na^+ o K^+. **17.77** *a*) Hacer ácida la disolución con HCl 0.2 *M*; saturada con H_2S. El CdS precipitará; ZnS no lo hará. *b*) Adicionar base en exceso; $Fe(OH_3)(s)$ precipita, pero el Cr^{3+} forma la estructura soluble $Cr(OH)_4^-$ *c*) Adicionar $(NH_4)_2HPO_4$; Mg^{2+} precipita como $MgNH_4PO_4$; K^+ permanece soluble. *d*) Adicionar HCl 6 *M*; precipita Ag^+ como $AgCl(s)$; Mn^{2+} permanece soluble. **17.79** *a*) La base se requiere para incrementar $[PO_4^{3-}]$, así que la solubilidad del producto de los fosfatos metálicos de interés es excedida y las sales del fosfato precipitan. *b*) K_{sp} para los cationes en el grupo 3 es mucho mayor, así que para exceder K_{sp} se requiere una alta $[S^{2-}]$. *c*) Todos ellos se deberían disolver de nuevo en una disolución fuertemente ácida.

17.81 pOH = pK_b + log{[BH^-]/[B]} **17.83** *a*) pH = 3.171 *b*) pH = 2.938 *c*) pH = 12.862 **17.86** *a*) pH del amortiguador A = pH del amortiguador B = 3.74. Para amortiguadores que contienen las mismas componentes de ácido y base conjugadas, el pH está determinado por la razón de concentraciones de ácido y base conjugadas. Los amortiguadores A y B tienen la misma razón de concentraciones, así que sus valores de pH son iguales. *b*) La capacidad del amortiguador está determinada por la cantidad absoluta de componentes del amortiguador disponibles para absorber el ácido fuerte o la base fuerte. El amortiguador A tiene la mayor capacidad porque contiene las mayores concentraciones absolutas de HCOOH y $HCOO^-$. *c*) Amortiguador A: pH = 3.74, ΔpH = 0.00; amortiguador B: pH = 3.66, ΔpH = −0.12 *d*) Amortiguador A: pH = 3.74, ΔpH = 0.00; amortiguador B: pH = 2.74, ΔpH = −1.00 *e*) Los resultados de los incisos *c*) y *d*) son la confirmación cuantitativa de que el amortiguador A tiene una capacidad significativamente mayor que el amortiguador B. **17.88** *a*) masa molar = 82.2 g/mol *b*) $K_a = 3.8 \times 10^{-7}$ **17.90** En el punto a medio camino, mol HA = mol A^- y [HA] = [A^-].

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{base ácida}]} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA^-]}.$$ Si [A^-]/[HA] = 1,

log(1) = 0 y pH = pK_a del ácido débil que se titula. **17.92** pH = 7.75 **17.93** 1.6 L de 1.0 *M* NaOH **17.96** *a*) CdS *b*) $BaCRO_4$ *c*) $NiCO_3$ *d*) Ag_2SO_4 **17.100** La solubilidad del $Mg(OH)_2$ en NH_4Cl 0.50 *M* es 0.11 mol/L **17.101** [$KMnO_4$] = [MnO_4^-] = 0.11 *M* **17.104** [OH^-] = 1.7×10^{-11} *M*, pH del amortiguador = 3.22 **17.107** *a*) La solubilidad molar del $Cd(OH)_2$ es 1.8×10^{-5} mol/L. *b*) La concentración inicial de NaBr requerida para aumentar la solubilidad molar de $Cd(OH)_2$ a 1.0×10^{-3} mol/L es 2 *M*. **17.108** *a*) $H^+(ac) + HCOO^-(ac) \longrightarrow HCOOH(ac)$ *b*) $K = 5.6 \times 10^3$ *c*) [Na^+] = [Cl^-] = 0.075 *M*, [H^+] = [$HCOO^-$] = 3.7×10^{-3} *M*, [HCOOH] = 0.071 *M* **17.114** [Sr^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 5.7×10^{-4} *M*, $K_{sp} = 3.2 \times 10^{-7}$.

CAPÍTULO 18

18.1 *a*) Un volumen mayor que 22.4 L *b*) El gas ocupará más volumen en 85 km que en 50 km. *c*) Se espera que los gases se comporten más idealmente en la termosfera, alrededor de la estratopausa y en la troposfera a baja altitud. **18.6** El *agua salada* contiene altas concentraciones de sales y sólidos disueltos. Incluye el océano (97% de toda el agua, aproximadamente 35,000 ppm de sales disueltas) y agua salobre o salada (0.1% del total de agua). *Agua dulce* (0.6% de toda el agua terrestre) se refiere a las aguas naturales que tienen bajas concentraciones (menos de 500 ppm) de sales y sólidos disueltos; esto incluye las aguas de lagos, ríos, pozos y arroyos. El *agua subterránea* es agua dulce que está bajo el suelo. Reside en acuíferos, en la roca porosa que retiene el agua, y compone 20% del agua dulce del mundo. **18.9** Los objetivos básicos de la química verde son minimizar o eliminar disolventes y desechos, generar desechos no tóxicos, ser eficiente en energía, emplear materiales renovables y aprovechar los catalizadores que permiten el uso de reactivos comunes y seguros. **18.11** *a*) Su perfil de temperatura *b*) troposfera, de 0 a 12 km; estratosfera, 12 a 50 km; mesosfera, 50 a 85 km; termosfera, 85 a 110 km **18.13** *a*) La presión parcial del O_3 es 3.0×10^{-7} atm (2.2×10^{-4} torr), *b*) 7.3×10^{13} moléculas de O_3 /1.0 L de aire **18.15** 8.6×10^{16} moléculas de CO/1.0 L de aire **18.17** *a*) 570 nm *b*) radiación electromagnética visible **18.19** *a*) La *fotodisociación* es la escisión de un enlace de manera tal que se producen dos especies neutrales. La *fotoionización* es la absorción de un fotón con suficiente energía para expulsar un electrón, produciendo un ion y el electrón emitido. *b*) La fotoionización de O_2 requiere 1205 kJ/mol. La fotodisociación solo requiere 495 kJ/mol. A bajas elevaciones, la radiación solar de alta energía (corta longitud de onda) ya se ha absorbido. Debajo de 90 km, la incrementada concentración de O_2 y la disponibilidad de radiación de largas longitudes de onda ocasionan que domine el proceso de fotodisociación. **18.21** Las reacciones que destruyen el ozono, las cuales solo implican a O_3, O_2 u O (estado de oxidación = 0), no involucran un cambio en el estado de oxidación para átomos de oxígeno. Las reacciones que involucran ClO y una de las especies de oxígeno con un estado de oxidación cero implican un cambio en el estado de oxidación de los átomos de oxígeno. **18.23** *a*) El clorofluorocarbono es un compuesto que contiene cloro, flúor y carbono, mientras que un hidrofluorocarbono es un compuesto que contiene hidrógeno, flúor y carbono. Un HFC contiene hidrógeno en lugar del cloro presente en un CFC. *b*) Los HFC son potencialmente menos agresivos que los CFC porque su fotodisociación no produce átomos de Cl, los cuales catalizan la destrucción de ozono. **18.25** *a*) El enlace C—F requiere más energía para disociación que el enlace C—F y no se rompe fácilmente por las longitudes de onda disponibles de luz UV. *b*) El cloro está presente como átomos de cloro y moléculas de óxido de cloro, Cl y ClO, respectivamente. **18.27** *a*) Metano, CH_4, nace de la descomposición de materia orgánica mediante ciertos microorganismos; también escapa de los depósitos de gas subterráneos. *b*) El SO_2 se libera en gases volcánicos y también es producido por la acción bacteriana al descomponerse la materia vegetal y animal. *c*) El óxido nítrico, NO, resulta de la oxidación de la materia orgánica en descomposición y se forma durante los relámpagos. **18.29** *a*) $H_2SO_4(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$ *b*) El $CaSO_4(s)$ sería mucho menos reactivo con disolución ácida, porque se requeriría una disolución fuertemente ácida para desplazar el equilibrio relevante hacia la derecha: $CaSO_4(s) + 2H^+(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,HSO_4^-(ac)$. El $CaSO_4$ protegería al $CaCO_3$ del ataque de la lluvia ácida, pero no proporcionaría la fuerza estructural de piedra caliza. **18.31** *a*) Ultravioleta *b*) 357 kJ/mol *c*) La energía de enlace promedio para C—H es, de acuerdo con la tabla 8.4, 413 kJ/mol. La energía de enlace C—H en CH_2O, 357 kJ/mol, es menor que la energía de enlace C—H "promedio".

d)

```
     :O:                      :O:
      ‖                        ‖
  H—C—H  +  hν   ⟶    H—C·  +  H·
```

18.33 Las energías de entrada y de salida están en diferentes regiones del espectro electromagnético. El CO_2 es transparente a la radiación visible incidente, pero absorbe la radiación infrarroja saliente. **18.35** Na^+ 0.099 *M* **18.37** *a*) 3.22×10^3 g H_2O *b*) La temperatura final es 43.4 °C. **18.39** 4.361×10^5 g CaO **18.41** *a*) El agua subterránea es agua dulce (menos de 500 ppm de contenido de sal total) bajo el suelo; representa 20% del agua dulce del mundo. *b*) Un acuífero es una capa de roca porosa que retiene el agua subterránea. **18.43** La presión mínima requerida para iniciar la ósmosis inversa es mayor que 5.1 atm. **18.45** *a*) $CO_2(g)$, HCO_3^-, $H_2O(l)$, SO_4^{2-}, NO_3^-, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ *b*) $CH_4(g)$, $H_2S(g)$, $NH_3(g)$, $PH_3(g)$ **18.47** 25.1 g O_2 **18.49** $Mg^{2+}(ac) + Ca(OH)_2(s) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + Ca^{2+}(ac)$ **18.51** 0.42 mol $Ca(OH)_2$, 0.18 mol Na_2CO_3 **18.53** $4\,FeSO_4(ac) + O_2(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(ac) + 4\,OH^-(ac) + 4\,SO_4^{2-}(ac)$; $Fe^{3+}(ac) + 3\,HCO_3^-(ac) \longrightarrow Fe(OH)_3(s) + 3\,CO_2(g)$ **18.55** (a) Los *trihalometanos* son productos de la cloración del agua; contienen un átomo de carbono central ligado a uno de hidrógeno y a tres átomos halógenos.

b)

```
       H              H
       |              |
  Cl—C—Cl        Cl—C—Br
       |              |
       Cl             Cl
```

18.57 Cuanto menos etapas haya en un proceso, menor será el desperdicio generado. Los procesos con pocas etapas requieren menos energía en el sitio del proceso y para la subsiguiente limpieza o eliminación de los desechos. **18.59** *a*) H_2O *b*) Es mejor prevenir el desperdicio que tratarlo. Economía del átomo. Menos síntesis químicas peligrosas e inherentemente más seguras para la prevención de accidentes. Catálisis y diseño para eficiencia en energía. Las materias primas deberían ser renovables. **18.61** *a*) Agua como disolvente, por criterios 5, 7 y 12. *b*) La temperatura de reacción de 500 K, por los criterios 6, 12 y 1. *c*) Cloruro de sodio como coproducto, de acuerdo con los criterios 1, 3 y 12. **18.66** Multiplicar la ecuación 18.7 por un factor de 2; entonces sumarla a la ecuación 18.9. 2 Cl(*g*) y 2 ClO(*g*) se eliminan a cada lado de la ecuación resultante para producir la ecuación 18.10. **18.69** No obstante que los HFC tiene vidas medias largas en la estratosfera, es poco frecuente que luz con suficiente energía para disociar un enlace C—F alcance a una molécula de HFC. Es mucho menos probable que se produzcan por fotodisociación en la estratosfera los átomos de F, los actores malos en la destrucción del ozono, que los átomos de Cl. **18.71** La formación del NO(g) es endotérmica, así

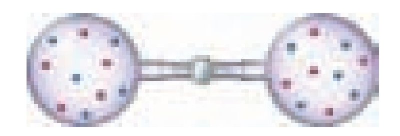
que K aumenta al incrementarse la temperatura. La oxidación de $NO(g)$ a $NO_2(g)$ es exotérmica; así que el valor de K disminuye al aumentar la temperatura. **18.75** 7.1×10^8 m^2 **18.77** *a*) CO_3^{2-} es una base de Brønsted-Lowry relativamente fuerte y produce OH^- en disolución acuosa. Si $[OH^-(ac)]$ es suficiente para que el cociente de reacción exceda K_{ps} para el $Mg(OH)_2$, el sólido precipitará. *b*) En estas concentraciones de iones, $Q > K_{ps}$ y $Mg(OH)_2$ precipitará. **18.81** *a*) 2.5×10^7 ton CO_2, 4.2×10^5 ton SO_2 *b*) 4.3×10^5 ton $CaSO_3$ **18.84** *a*)

$$H-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H \longrightarrow H\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H$$

b) 258 nm *c*) La reacción global es $O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2\ O_2(g)$. $OH(g)$ es el catalizador en la reacción global porque se consume y después se reproduce. **18.86** El cambio de entalpía para la primera etapa es -141 kJ, para la segunda etapa, -249 kJ, para la reacción global, -390 kJ. **18.90** *a*) Velocidad $= k[O_3][H]$ *b*) $k_{prom} = 1.13 \times 10^{44}\ M^{-1}\ s^{-1}$ **18.95** *a*) El proceso i es más verde porque no involucra al reactivo tóxico fosgeno ni al producto HCl. *b*) La reacción i: C en CO_2 es lineal con hibridación *sp*; C en R—N═C═O es lineal con hibridación *sp*; C en el monómero uretano es plano trigonal con hibridación sp^2. Reacción ii: C en $COCl_2$ es lineal con hibridación sp^2; C en R—N═C═O es lineal con hibridación *sp*; C en el monómero uretano es plano trigonal con hibridación sp^2. *c*) La manera más verde para promover la formación del isocianato es eliminar el coproducto, ya sea agua o HCl, de la mezcla de reacción.

CAPÍTULO 19

19.1 *a*)



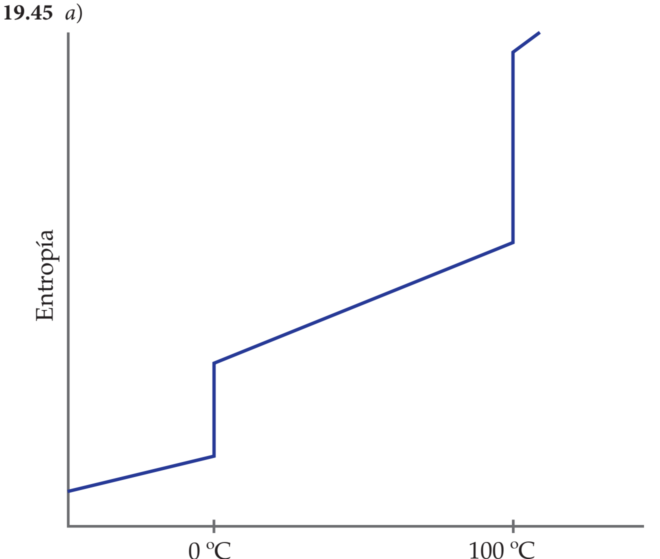
b) $\Delta H = 0$ para el mezclado de gases ideales. ΔS es positivo porque aumenta el desorden del sistema. *c*) El proceso es espontáneo y, por lo tanto, irreversible. *d*) Como $\Delta H = 0$, el proceso no afecta a la entropía del entorno. **19.4** ΔS es positivo. **19.7** *a*) A 300 K, $\Delta G = 0$, y el sistema está en equilibrio. *b*) La reacción es espontánea a temperaturas sobre los 300 K. **19.10** *a*) El mínimo en la gráfica es la posición de equilibrio de la reacción. *b*) La cantidad x es $\Delta G°$. **19.11** Espontánea: a, b, c, d; no espontánea: e **19.13** *a*) El $NH_4NO_3(s)$ se disuelve en agua, como en una compresa química fría. El naftaleno (bolas de naftalina) se sublima a temperatura ambiente. *b*) La fusión de un sólido es espontánea arriba de su punto de fusión, pero es no espontánea debajo de su punto de fusión. **19.15** *a*) Endotérmico *b*) arriba de 100 °C *c*) debajo de 100 °C *d*) a 100 °C **19.17** *a*) Para un proceso *reversible*, los cambios directos e inversos ocurren por la misma trayectoria. En un proceso reversible, el sistema y su entorno regresan a su condición original mediante la inversión exacta del cambio. Un cambio reversible produce la cantidad máxima de trabajo. *b*) No existe cambio neto en el entorno. *c*) La vaporización del agua a vapor es reversible si ocurre a la temperatura de ebullición del agua para una presión externa (atmosférica) especificada y si el calor requerido se agrega de forma infinitamente lenta. *d*) No. Los procesos naturales son espontáneos en la dirección en que ocurren y no espontáneos en la dirección opuesta, y por definición, son irreversibles. **19.19** *a*) Si el gas ideal está contenido en un sistema cerrado a volumen constante, una disminución en la temperatura externa conduce a un descenso en la temperatura y en la presión del gas. *b*) Si el gas ideal está contenido en un sistema cerrado a presión constante, un descenso en la temperatura externa conduce a una disminución en la temperatura y en el volumen del gas. *c*) No. ΔE es una función de estado. $\Delta E = q + w$; q y w no son funciones de estado. Sus valores dependen de la trayectoria, pero su suma, ΔE, no tiene esta dependencia. **19.21** *a*) Un cubo de hielo puede fundirse reversiblemente a las condiciones de temperatura y presión en las cuales el sólido y el líquido están en equilibrio. *b*) Se sabe que la fusión es un proceso que aumenta la energía del sistema, aunque no haya cambio en la temperatura. ΔE no es cero para el proceso. **19.23** *a*) A temperatura constante, $\Delta S = q_{rev}/T$, donde q_{rev} es el calor que se transferiría si el proceso fuera reversible. *b*) No. ΔS es una función de estado, así que es independiente de la trayectoria. **19.25** *a*) La entropía aumenta. *b*) 89.2 J/K **19.27** *a*) Para un proceso espontáneo, se incrementa la entropía del universo; para un proceso reversible, no cambia la entropía del universo. *b*) Para un proceso reversible, si aumenta la entropía del sistema, entonces debe disminuir la entropía del entorno por la misma cantidad. *c*) Para un proceso espontáneo, se debe incrementar la entropía del universo, así que debe disminuir la entropía del entorno por menos que 42 J/K. **19.29** *a*) ΔS positivo *b*) $\Delta S = 1.02$ J/K *c*) Para calcular ΔS no es necesario especificar la temperatura, en tanto la expansión sea isotérmica. **19.31** *a*) Sí, la expansión es espontánea. *b*) A medida que el gas ideal se expande en el vacío, no existe "algo" para "empujar", así que no se realiza trabajo. Matemáticamente, $w = -P_{ext}\Delta V$. Como el gas se expande en el vacío, $P_{ext} = 0$ y $w = 0$. *c*) La "fuerza impulsora" de la expansión del gas es el incremento en la entropía. **19.33** *a*) Un aumento en la temperatura produce más microestados disponibles para un sistema. *b*) Una disminución en el volumen produce pocos microestados disponibles para un sistema. *c*) Al ir de líquido a gas, aumenta el número de microestados disponibles. **19.35** *a*) ΔS es positivo. *b*) La S del sistema claramente aumenta en 19.11 *b*) y *e*); claramente disminuye en 19.9 *c*). En 19.9 *a*) es difícil juzgar el cambio de entropía y en *d*) es problemática la definición del sistema. **19.37** S se incrementa en *a*) y en *c*); S disminuye en *b*). **19.39** *a*) En el cero absoluto, la entropía de una sustancia cristalina pura es cero. *b*) En el movimiento de traslación la molécula entera se mueve en una sola dirección; en el movimiento de rotación la molécula gira alrededor de un eje fijo. En el movimiento vibracional los enlaces dentro de una molécula se estiran y se doblan, pero no cambia la posición promedio de los átomos.

c) H—Cl $\longrightarrow$ H—Cl
traslacional

H—Cl (rotacional)

H—Cl $\longleftrightarrow$ H——Cl $\longleftrightarrow$ H—Cl
vibracional

19.41 *a*) $Ar(g)$ *b*) $He(g)$ a 1.5 atm *c*) 1 mol de $Ne(g)$ en 15.0 L *d*) $CO_2(g)$ **19.43** *a*) $\Delta S < 0$ *b*) $\Delta S > 0$ *c*) $\Delta S < 0$ *d*) $\Delta S \approx 0$ **19.45** *a*)



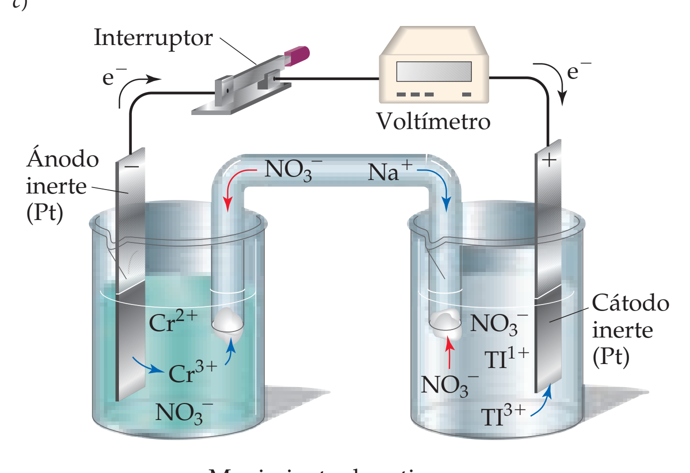
b) El agua que hierve, a 100 °C, tiene un cambio de entropía mucho mayor que la fusión del hielo a 0 °C. **19.47** *a*) $C_2H_6(g)$ *b*) $CO_2(g)$ **19.49** *a*) $Sc(s)$, 34.6 J/mol-K; $Sc(g)$, 174.7 J/mol-K. En general, la fase gaseosa de una sustancia tiene mayor So que la fase sólida, debido al mayor volumen y a la libertad de movimiento de las moléculas. *b*) $NH_3(g)$, 192.5 J/mol-K; $NH_3(ac)$, 111.3 J/mol-K. Las moléculas en la fase gaseos

tienen más libertad de movimiento que las moléculas en disolución. *c*) 1 mol de $P_4(g)$, 280 J/K; 2 mol de $P_2(g)$, 2(218.1) = 436.2 J/K. Más partículas tienen mayor energía de movimiento (más estados disponibles). *d*) C (diamante), 2.43 J/mol-K; C (grafito), 5.69 J/mol-K. La entropía interna en el grafito es mayor porque existe libertad traslacional entre las hojas planas de los átomos de C, mientras que hay poca libertad dentro de la red de diamante covalente. **19.51** Para elementos con estructuras similares, cuanto más pesados sean los átomos, más bajas serán las frecuencias vibracionales a una temperatura dada. Esto significa que se pueden generar más vibraciones en una temperatura particular, lo que da por resultado una mayor entropía absoluta para los elementos más pesados. **19.53** *a*) $\Delta S° = -120.5$ J/K. $\Delta S°$ es negativo porque existen pocos moles de gas en los productos. *b*) $\Delta S° = +176.6$ J/K. $\Delta S°$ es positivo porque hay más moles de gas en los productos. *c*) $\Delta S° = +152.39$ J/K. $\Delta S°$ es positivo debido a que el producto contiene más partículas y más moles de gas. *d*) $\Delta S° = +92.3$ J/K. $\Delta S°$ es positivo porque existen más moles de gas en los productos. **19.55** *a*) $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ *b*) Si ΔG es positiva, el proceso es no espontáneo, pero el proceso inverso es espontáneo. *c*) No existe relación entre ΔG y la velocidad de reacción. **19.57** *a*) Exotérmica *b*) $\Delta S°$ es negativo; la reacción conduce a una disminución en el desorden. *c*) $\Delta G° = -9.9$ kJ *d*) Si todos los reactivos y productos están presentes en sus estados estándares, la reacción es espontánea en la dirección directa a esta temperatura. **19.59** *a*) $\Delta H° = -537.22$ kJ, $\Delta S° = 13.7$ J/K, $\Delta G° = -541.40$ kJ, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -541.31$ kJ *b*) $\Delta H° = -106.7$ kJ, $\Delta S° = -142.2$ kJ, $\Delta G° = -64.0$ kJ, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -64.3$ kJ *c*) $\Delta H° = -508.3$ kJ, $\Delta S° = -178$ kJ, $\Delta G° = -465.8$ kJ, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -455.1$ kJ. La discrepancia en los valores $\Delta G°$ se debe a las incertidumbres experimentales en los datos termodinámicos tabulados. *d*) $\Delta H° = -165.9$ kJ, $\Delta S° = 1.4$ kJ, $\Delta G° = -166.2$ kJ, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -166.3$ kJ **19.61** *a*) $\Delta G° = -140.0$ kJ, espontáneo *b*) $\Delta G° = +104.70$ kJ, no espontáneo *c*) $\Delta G° = 146$ kJ, no espontáneo *d*) $\Delta G° = -156.7$ kJ, espontáneo **19.63** *a*) $2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l)$ *b*) Como $\Delta S°$ es positivo, $\Delta G°$ es más negativo que $\Delta H°$. **19.65** *a*) La reacción directa es espontánea a bajas temperaturas, pero se convierte en no espontánea a elevadas temperaturas. *b*) La reacción es no espontánea en la dirección directa para toda temperatura. *c*) La reacción directa es no espontánea a bajas temperaturas, pero se vuelve espontánea a temperaturas altas. **19.67** $\Delta S > 60.8$ J/K **19.69** *a*) $T = 330$ K *b*) no espontáneo **19.71** *a*) $\Delta H° = 155.7$ kJ, $\Delta S° = 171.4$ kJ. Como $\Delta S°$ es positivo, $\Delta G°$ se hace más negativo con temperatura en aumento. *b*) $\Delta G° = 19$ kJ. La reacción no es espontánea en condiciones estándar a 800 K *c*) $\Delta G° = -15.7$ kJ. La reacción es espontánea en condiciones estándar a 1000 K. **19.73** *a*) $T_b = 79$ °C *b*) Del *Handbook of Chemistry and Physics*, 74a. ed., $T_b = 80.1$ °C. Los valores son notablemente cercanos; la pequeña diferencia se debe a la desviación del comportamiento ideal por el $C_6H_6(g)$ y a la incertidumbre experimental en la medición del punto de ebullición y a los datos termodinámicos. **19.75** *a*) $C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + H_2O(l)$ *b*) -1299.5 kJ de calor producido/mol de C_2H_2 quemado *c*) $w_{máx} = -1235.1$ kJ/mol C_2H_2 **19.77** *a*) ΔG se hace más negativo. *b*) ΔG se hace más positivo. *c*) ΔG se hace más positivo. **19.79** *a*) $\Delta G° = -5.40$ kJ *b*) $\Delta G = 0.30$ kJ **19.81** *a*) $\Delta G° = -16.77$ kJ, $K = 870$ *b*) $\Delta G° = 8.0$ kJ, $K = 0.039$ *c*) $\Delta G° = -497.9$ kJ, $K = 2 \times 10^{87}$ **19.83** $\Delta H° = 269.3$ kJ, $\Delta S° = 0.1719$ kJ/K *a*) $P_{CO_2} = 6.0 \times 10^{-39}$ atm *b*) $P_{CO_2} = 1.6 \times 10^{-4}$ atm **19.85** *a*) $HNO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + NO_2^-(ac)$ *b*) $\Delta G° = 19.1$ kJ *c*) $\Delta G = 0$ en equilibrio *d*) $\Delta G = -2.7$ kJ **19.87** *a*) Las cantidades termodinámicas *T*, *E* y *S* son funciones de estado. *b*) Las cantidades *q* y *w* dependen de la trayectoria seleccionada. *c*) Solo existe una ruta reversible entre los estados. *d*) $\Delta E = q_{rev} + w_{máx}$, $\Delta S = q_{rev}/T$ **19.91** *a*) 16 arreglos *b*) 1 arreglo *c*) El gas adoptará espontáneamente el estado con los arreglos más factibles para las moléculas, el estado con máximo desorden. **19.96** *a*) Para los tres compuestos, hay menos moles de productos gaseosos que de reactivos en la reacción de formación; por lo tanto, se espera que $\Delta S_f°$ sea negativa. Si $\Delta G_f° = \Delta H_f° - T\Delta S_f°$ y $\Delta S_f°$ es negativo, $-T\Delta S_f°$ es positivo y $\Delta G_f°$ es más positivo que $\Delta H_f°$. *b*) En esta reacción, existen más moles de gas en productos, $\Delta S_f°$ es positivo, $-T\Delta S_f°$ es negativo y $\Delta G_f°$ es más negativo que $\Delta H_f°$. **19.100** *a*) $K = 4 \times 10^{15}$ *b*) Un incremento en la temperatura disminuirá la fracción molar de CH_3COOH en equilibrio. Deben emplearse elevadas temperaturas para incrementar la velocidad de la reacción. *c*) $K = 1$ en 836 K o 563 °C. **19.104** *a*) $\Delta G = 8.77$ kJ *b*) $w_{mín} = 8.77$ kJ. En la práctica, se requiere una cantidad de trabajo mayor a la mínima. **19.108** *a*) Acetona, $\Delta S°_{vap} = 88.4$ J/mol-K; dimetil éter, $\Delta S°_{vap} = 86.6$ J/mol-K; etanol, $\Delta S°_{vap} = 110$ J/mol-K; octano, $\Delta S°_{vap} = 86.3$ J/mol-K; piridina, $\Delta S°_{vap} = 90.4$ J/mol-K. El etanol no obedece la regla de Trouton. *b*) El enlace de hidrógeno (en etanol y otros líquidos) conduce a más ordenamiento en el estado líquido y a un incremento mayor que el usual en la entropía de vaporización. Los líquidos que experimentan enlace por puentes de hidrógeno son probablemente excepciones a la regla de Trouton. *c*) Debido a fuertes interacciones de enlace de hidrógeno, el agua posiblemente no obedezca la regla de Trouton. $\Delta S°_{vap} = 109.0$ J/mol-K. *d*) para $C_6H_5Cl \approx 36$ kJ/mol **19.113** *a*) Para cualquier presión total dada, la condición de iguales moles de los dos gases puede lograrse en alguna temperatura. Para presiones de 1 atm de gases individuales y una presión total de 2 atm, la mezcla está en equilibrio a 328.5 K o 55.5 °C. *b*) 333.0 K o 60 °C *c*) 374.2 K o 101.2 °C *d*) La reacción es endotérmica, así que un incremento en el valor de K como el calculado en los incisos *a*) a *c*) debería ir acompañado por un aumento en *T*.

CAPÍTULO 20

20.1 En una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry, el H^+ se transfiere del ácido a la base. En una reacción rédox, uno o más electrones se transfieren del reductor al oxidante. Cuanto mayor sea la tendencia de un ácido a donar H^+, menor será la tendencia de su base conjugada de aceptar H^+. Al ser más fuerte el ácido, más débil es su base conjugada. De manera similar, si es grande la tendencia de una especie reducida de donar electrones, entonces más baja será la tendencia de la correspondiente especie oxidada para aceptar electrones. Cuanto más fuerte sea el agente reductor, más débil será el correspondiente agente oxidante. **20.4** *a*) Agregar $A^{2+}(ac)$ 1 *M* al vaso de precipitados con el electrodo A(*s*). Agregar $B^{2+}(ac)$ 1 *M* al vaso de precipitados con el electrodo B(*s*). Agregar un puente de sal para permitir el flujo de iones de un compartimento al otro. *b*) El electrodo A funciona como el cátodo. *c*) Los electrones fluyen a través del circuito externo desde el ánodo al cátodo, de B a A en esta celda. *d*) $E°_{celda} = 1.00$ V. **20.7** *a*) El signo de $\Delta G°$ es positivo. *b*) La constante de equilibrio es menor que 1. *c*) No. Una celda electroquímica basada en esta reacción no puede realizar trabajo sobre su entorno. **20.9** *a*) Línea 1 *b*) $E_{rojo} = E°_{rojo} = 0.799$ V **20.13** *a*) *Oxidación* es la pérdida de electrones. *b*) Los electrones aparecen en el lado de los productos (lado derecho). *c*) El *oxidante* es el reactivo que se reduce. *d*) Un *agente oxidante* es la sustancia que promueve la oxidación; este es el oxidante. **20.15** *a*) Verdadero *b*) falso *c*) verdadero **20.17** *a*) I, +5 a 0; C, +2 a +4 *b*) Hg, +2 a 0; N, −2 a 0 *c*) N, +5 a +2; S, −2 a 0 *d*) Cl, +4 a +3; O, −1 a 0 **20.19** *a*) $TiCl_4(g) + 2\ Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2\ MgCl_2(l)$ *b*) Mg(*l*) se oxida; $TiCl_4(g)$ se reduce. *c*) Mg(*l*) es el reductor; $TiCl_4(g)$ es el oxidante. **20.21** *a*) $Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Sn^{4+}(ac) + 2e^-$, oxidación *b*) $TiO_2(s) + 4\ H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Ti^{2+}(ac) + 2\ H_2O(l)$, reducción *c*) $ClO_3^-(ac) + 6\ H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow Cl^-(ac) + 3\ H_2O(l) + 3\ H_2O(l)$, reducción *d*) $N_2(g) + 8\ H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2\ NH_4^+(ac)$, reducción *e*) $4\ OH^-(ac) \longrightarrow O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4e^-$, oxidación *f*) $SO_3^{2-}(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow SO_4^{2}(ac) + H_2O(l) + 2e^-$, oxidación *g*) $N_2(g) + 6\ H_2O(l) + 6e^- \longrightarrow 2\ NH_3(g) + 6\ OH^-(ac)$, reducación **20.23** *a*) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + I^-(ac) + 8\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + IO_3^-(ac) + 4\ H_2O(l)$; agente oxidante, $Cr_2O_7^{2-}$; agente reductor, I^- *b*) $4\ MnO_4^-(ac) + 5\ CH_3OH(ac) + 12\ H^+(ac) \longrightarrow 4\ Mn^{2+}(ac) + 5\ HCO_2H(ac) + 12\ H_2O(ac)$; agente oxidante, MnO_4^-; agente reductor, CH_3OH *c*) $I_2(s) + 5\ OCl^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ IO_3^-(ac) + 5$

$Cl^-(ac) + 2\ H^+(ac)$; agente oxidante, OCl^-; agente reductor, I_2 *d*) $As_2O_3(s) + 2\ NO_3^-(ac) + 2\ H_2O(l) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ H_3AsO_4(ac) + N_2O_3(ac)$; agente oxidante, NO_3^-; agente reductor, As_2O_3 *e*) $2\ MnO_4^-(ac) + Br^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ MnO_2(s) + BrO_3^-(ac) + 2\ OH^-(ac)$; agente oxidante, MnO_4^-; agente reductor, Br^- *f*) $Pb(OH)_4^{2-}(ac) + ClO^-(ac) \longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(ac) + 2\ OH^-(ac) + H_2O(l)$; agente oxidante, ClO^-; agente reductor, $Pb(OH)_4^{2-}$ **20.25** *a*) La reacción $Cu^{2+}(ac) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac)$ ocurre en ambas figuras. En la figura 20.3 los reactivos están en contacto, mientras que en la figura 20.4 la reacción media de oxidación y la reacción media de reducción suceden en compartimentos separados. En la figura 20.3 el flujo de electrones no puede aislarse ni emplearse; en la figura 20.4 la corriente eléctrica está aislada y fluye a través del voltímetro. *b*) Los cationes Na^+ están dibujados en el compartimento del cátodo para mantener el balance de la carga a medida que los iones Cu^{2+} se eliminan. **20.27** *a*) El $Fe(s)$ se oxida, $Ag^+(ac)$ se reduce. *b*) $Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$; $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e^-$ *c*) $Fe(s)$ es el ánodo, $Ag(s)$ es el cátodo. *d*) $Fe(s)$ es negativo; $Ag(s)$ es positivo. *e*) Los electrones fluyen del electrodo Fe (−) hacia el electrodo Ag (+). *f*) Los cationes migran hacia el cátodo $Ag(s)$; los aniones lo hacen hacia el ánodo $Fe(s)$. **20.29** *Fuerza electromotriz*, fem, es la diferencia en energía potencial entre un electrón en el ánodo y un electrón en el cátodo de una celda voltaica. *b*) Un *volt* es la diferencia de energía potencial requerida para impartir 1 J de energía a una carga de 1 coulomb. *c*) Potencial de celda, E_{celda} es la fem de una celda electroquímica. **20.31** *a*) $2\ H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$ *b*) Un electrodo de hidrógeno *estándar*, SHE, tiene componentes que están en condiciones estándar, $H^+(ac)$ 1 *M* y $H_2(g)$ a 1 atm. *c*) El papel de aluminio en un SHE sirve como un portador de electrones inerte y como una superficie de reacción sólida. **20.33** *a*) Un *potencial de reducción estándar* es el potencial relativo de una reacción media de reducción medida en condiciones estándar. *b*) $E^\circ_{rojo} = 0$ V **20.35** *a*) $Cr^{2+}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + e^-$; $Tl^{3+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Tl^+(ac)$
b) $E^\circ_{rojo} = 0.78$ *V*
c)



20.37 *a*) $E^\circ = 0.823$ V *b*) $E^\circ = 1.89$ V *c*) $E^\circ = 1.211$ V *d*) $E^\circ = 0.62$ V **20.39** *a*) $3\ Ag^+(ac) + Cr(s) \longrightarrow 3\ Ag(s) + Cr^{3+}(ac)$, $E^\circ = 1.54$ V *b*) Dos de las combinaciones tienen valores de E° esencialmente iguales: $2\ Ag^+(ac) + Cu(s) \longrightarrow 2\ Ag(s) + Cu^{2+}(ac)$, $E^\circ = 0.462$ V; $3\ Ni^{2+}(ac) + 2\ Cr(s) \longrightarrow 3\ Ni(s) + 2\ Cr^{3+}(ac)$, $E^\circ = 0.46$ V **20.41** *a*) Ánodo, $Sn(s)$; cátodo, $Cu(s)$. *b*) El electrodo de cobre gana masa a medida que se recubre, y el electrodo de estaño pierde masa conforme el Sn se oxida. *c*) $Cu^{2+}(ac) + Sn(s) \longrightarrow Cu(s) + Sn^{2+}(ac)$. *d*) $E^\circ = 0.473$ V. **20.43** *a*) $Mg(s)$ *b*) $Ca(s)$ *c*) $H_2(g)$ *d*) $BrO_3^-(ac)$ **20.45** *a*) $Cl_2(ac)$, oxidante fuerte *b*) $MnO_4^-(ac)$, ácido, oxidante fuerte *c*) $Ba(s)$ reductor fuerte *d*) Zn(5), reductor **20.47** *a*) $Cu^{2+}(ac) < O_2(g) < Cr_2O_7^{2-}(ac) < Cl_2(g) < H_2O_2(ac)$ *b*) $H_2O_2(ac) < I^-(ac) < Sn^{2+}(ac) < Zn(s) < Al(s)$ **20.49** Al y $H_2C_2O_4$ **20.51** *a*) $2\ Fe^{2+}(ac) + S_2O_6^{2-}(ac) + 4\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ Fe^{3+}(ac) + 2\ H_2SO_3(ac)$; $2\ Fe^{2+}(ac) + N_2O(ac) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ Fe^{3+}(ac) + N_2(g) + H_2O(l)$; $Fe^{2+}(ac) + VO_2^+(ac) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + VO^{2+}(ac) + H_2O(l)$ *b*) $E^\circ = -0.17$ V, $\Delta G^\circ = 33$ kJ; $E^\circ = -2.54$ V, $\Delta G^\circ = 4.90 \times 10^2$ kJ; $E^\circ = 0.23$ V, $\Delta G^\circ = -22$ kJ *c*) $K = 1.8 \times 10^{-6} = 10^{-6}$; $K = 1.2 \times 10^{-86} = 10^{-86}$; $K = 7.8 \times 10^3 = 8 \times 10^3$ **20.53** $\Delta G^\circ = 21.8$ kJ, $E^\circ_{celda} = -0.113$ *V* **20.55** *a*) $E^\circ = 0.16$ V, $K = 2.54 \times 10^5 = 3 \times 10^5$ *b*) $E^\circ = 0.277$ V, $K = 2.3 \times 10^9$ *c*) $E^\circ = 0.45$ V, $K = 1.5 \times 10^{75} = 10^{75}$ **20.57** *a*) $K = 9.8 \times 10^2$ *b*) $K = 9.5 \times 10^5$ *c*) $K = 9.3 \times 10^8$ **20.59** *a*) $w_{máx} = -130$ kJ/mol Sn **20.61** *a*) La ecuación de Nernst es aplicable cuando los componentes de una celda electroquímica están en condiciones no estándar. *b*) $Q = 1$ *c*) Q disminuye y E se incrementa **20.63** *a*) E disminuye *b*) E disminuye *c*) E disminuye *d*) ningún efecto **20.65** *a*) $E^\circ = 0.48$ V *b*) $E = 0.53$ V *c*) $E = 0.46$ V **20.67** *a*) $E^\circ = 0.46$ V *b*) $E = 0.37$ V **20.69** *a*) El compartimento con $[Zn^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2}$ *M* es el ánodo. *b*) $E^\circ = 0$ *c*) $E = 0.0668$ V *d*) En el compartimento del ánodo aumenta $[Zn^{2+}]$; en el compartimento del cátodo disminuye $[Zn^{2+}]$ **20.71** $E^\circ = 0.763$ V, pH = 1.6 **20.73** *a*) La fem de una batería disminuye a medida que se utiliza. Se incrementan las concentraciones de los productos y disminuyen las concentraciones de los reactivos, haciendo que Q aumente y E_{celda} disminuya. *b*) Una batería tamaño D contiene más reactivos que una AA, permitiendo así que la D aporte energía por mayor tiempo. **20.75** *a*) 464 g PbO_2 *b*) 3.74×10^5 C de carga transferida **20.77** *a*) El ánodo *b*) $E^\circ = 0.50$ V *c*) La fem de la batería, 3.5 V, es exactamente el potencial de celda estándar calculado en el inciso *b*). *d*) En condiciones ambiente, $E \approx E^\circ$, así que log $Q \approx 1$. Suponiendo que el valor de E° es relativamente constante con la temperatura, el valor del segundo término en la ecuación de Nernst es aproximadamente cero a 37 °C, y $E \approx 3.5$ V. **20.79** *a*) La fem de la celda tendrá un valor menor. *b*) Las baterías de NiMH utilizan una aleación como $ZrNi_2$ como material del ánodo. Esto elimina el empleo y los problemas para deshacerse de los residuos del Cd, un metal pesado tóxico. **20.81** La principal ventaja de una celda de combustible es que esta se suministra continuamente, así que puede producir corriente eléctrica durante un tiempo solo limitado por la cantidad de combustible disponible. Para la celda de combustible hidrógeno-oxígeno, esto también es una desventaja porque debe adquirirse y almacenarse hidrógeno volátil y explosivo. Son convenientes las baterías alcalinas, pero son de corta vida media, y la disposición de sus sólidos zinc y manganeso es más problemática que la disposición del agua producida por la celda de combustible hidrógeno-oxígeno. **20.83** *a*) ánodo: $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e^-$; cátodo: $O_2(g) + 4\ H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2\ H_2O(l)$ *b*) $2\ Fe^{2+}(ac) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot 3\ H_2O(s) + 6\ H^+(ac) + 2e^-$; $O_2(g) + 4\ H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2\ H_2O(l)$ **20.85** *a*) El Mg se llama "ánodo de sacrificio" porque tiene una E°_{rojo} más negativa que el metal del tubo y es oxidado preferencialmente cuando ambos se acoplan. Se sacrifica para conservar el tubo. *b*) E°_{rojo} para Mg^{2+} es −2.37 V, más negativo que la mayoría de los metales presentes en los tubos, incluyendo Fe y Zn. **20.87** En condiciones ácidas, oxidación por aire (O_2) del $Zn(s)$, 1.99 V; $Fe(s)$, 1.67 V; y $Cu(s)$, 0.893 V, todas ellas son espontáneas. Cuando los tres metales están en contacto, Zn actuará como un ánodo de sacrificio para Fe y Cu, pero después de que el Zn se diezma, el Fe se oxidará (lo que implica corrosión). **20.89** *a*) La *electrólisis* es un proceso electroquímico impulsado por una fuente de energía externa. *b*) Por definición, las reacciones de electrólisis son no espontáneas. *c*) $2\ Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$ *d*) Cuando una disolución acuosa de NaCl experimenta electrólisis, el metal de sodio no se forma porque el H_2O se reduce preferentemente para formar $H_2(g)$. **20.91** *a*) 236 g $Cr(s)$ *b*) 2.51 A **20.93** *a*) 4.0×10^5 g Li *b*) El voltaje mínimo requerido para impulsar la electrólisis es +4.41 V. **20.95** El oro es menos activo que el cobre y, por consiguiente, es más difícil de oxidar. Cuando el cobre crudo se refina mediante electrólisis, el Cu se oxida a partir del ánodo crudo, pero cualquier oro metálico presente en el cobre crudo no se oxida, así que se acumula cerca del ánodo, disponible para recolectarlo.
20.97 *a*) $2\ Ni^+(ac) \longrightarrow Ni(s) + Ni^{2+}(ac)$ *b*) $3\ MnO_4^{2-}(ac) + 4\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ MnO_4^-(ac) + MnO_2(s) + 2\ H_2O(l)$

c) $3\ H_2SO_3(ac) \longrightarrow S(s) + 2\ HSO_4^-(ac) + 2\ H^+(ac) + H_2O(l)$
d) $Cl_2(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow Cl^-(ac) + ClO^-(ac) + H_2O(l)$
20.100 *a*) $E° = 0.627$ V, espontáneo *b*) $E° = -0.82$ V, no espontáneo *c*) $E° = 0.93$ V, espontáneo *d*) $E° = 0.183$ V, espontáneo **20.104** $K = 1.6 \times 10^6$ **20.107** El casco de un barco debería ser negativo. El barco, como un "electrodo" con carga negativa, se convierte en el sitio de reducción, y no de oxidación, en un proceso electrolítico. **20.110** Se requieren 3.0×10^4 kWh **20.112** *a*) El H_2 se oxida y el N_2 se reduce. *b*) $K = 6.9 \times 10^5$ *c*) $E° = 0.05755$ V **20.115** *a*) $E° = 0.028$ V *b*) cátodo: $Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$; ánodo: $Fe^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + e^-$ *c*) $\Delta S° = 148.5$ J. Como $\Delta S°$ es positivo, $\Delta G°$ se hará más negativo y $E°$ se hará más positivo conforme aumente la temperatura. **20.118** K_{ps} para el AgSCN es 1.0×10^{-12}.

CAPÍTULO 21

21.1 *a*) ^{24}Ne; afuera; reduce la razón neutrón a protón por medio del decaimiento , *b*) ^{32}Cl; afuera; incrementa la razón neutrón a protón mediante la emisión de positrones o la captura de electrones orbitales *c*) ^{108}Sn; afuera; aumenta la razón neutrón a protón por medio de la emisión de positrones o la captura de electrones orbitales *d*) ^{216}Po; afuera; usualmente, núcleos con $Z \geq 84$ decaen mediante emisión α. **21.4** *a*) 7 min *b*) 0.1 min^{-1} *c*) 30% (3/10) de la muestra permanece después de 12 min. *d*) **21.5** *a*) ${}^{10}_{5}B, {}^{11}_{5}B, {}^{12}_{6}C, {}^{13}_{6}C; {}^{14}_{7}N, {}^{15}_{7}N; {}^{16}_{8}O, {}^{17}_{8}O, {}^{18}_{8}O; {}^{19}_{9}F$ *b*) ${}^{14}_{6}C$ *c*) ${}^{11}_{6}C, {}^{17}_{3}N, {}^{15}_{8}O, {}^{18}_{9}F$ *d*) ${}^{11}_{6}C$ **21.7** *a*) 25 protones, 30 neutrones *b*) 80 protones, 121 neutrones *c*) 19 protones, 20 neutrones **21.9** *a*) ${}^{1}_{0}n$ *b*) ${}^{4}_{2}He$ o α *c*) ${}^{0}_{0}\gamma$ o γ **21.11** *a*) ${}^{90}_{37}Rb \longrightarrow {}^{90}_{38}Sr + {}^{0}_{-1}e$ *b*) ${}^{72}_{34}Se + {}^{0}_{-1}e$ (electrón orbital) $\longrightarrow {}^{72}_{33}As$ *c*) ${}^{76}_{36}Kr \longrightarrow {}^{76}_{35}Br + {}^{0}_{1}e$ *d*) ${}^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$ **21.13** *a*) ${}^{211}_{82}Pb \longrightarrow {}^{211}_{83}Bi + {}^{0}_{-1}\beta$ *b*) ${}^{50}_{25}Mn \longrightarrow {}^{50}_{24}Cr + {}^{0}_{1}e$ *c*) ${}^{179}_{74}W + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{179}_{73}Ta$ *d*) ${}^{230}_{90}Th \longrightarrow {}^{266}_{88}Ra + {}^{4}_{2}He$ **21.15** 7 emisiones α, 4 emisiones β **21.17** *a*) Emisión de positrones (para bajos números atómicos, la emisión de positrones es más común que la captura de electrones) *b*) emisión beta *c*) emisión beta *d*) emisión beta **21.19** *a*) Estable: ${}^{39}_{19}K$, 20 neutrones es un número mágico *b*) estable: ${}^{209}_{83}Bi$, 126 neutrones es un número mágico *c*) estable: ${}^{58}_{28}Ni$ protón par, neutrón par y tiene mayor probabilidad de ser estable; ${}^{65}_{28}Ni$ tiene una alta razón de neutrón a protón **21.21** *a*) ${}^{4}_{2}He$ *c*) ${}^{40}_{20}Ca$ *e*) ${}^{126}_{82}Pb$ **21.23** La partícula alfa, ${}^{4}_{2}He$, tiene un número mágico de protones y de neutrones, mientras que el protón es un protón impar, la partícula neutrón es par. La partícula alfa emitida es muy estable, lo cual hace a la emisión alfa un proceso favorable. El protón no es una partícula emitida estable, y su formación no apoya la emisión protónica como un proceso. **21.25** Los protones y las partículas alfa tienen carga positiva y deben moverse muy rápidamente para vencer las fuerzas electrostáticas que las repelen de los núcleos objetivo. Los neutrones son eléctricamente neutros y no son repelidos por los núcleos. **21.27** *a*) ${}^{252}_{98}Cf + {}^{10}_{5}B \longrightarrow 3{}^{1}_{0}n + {}^{259}_{103}Lr$ *b*) ${}^{2}_{1}H + {}^{3}_{2}He \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{1}H$ *c*) ${}^{1}_{1}H + {}^{11}_{5}B \longrightarrow 3{}^{4}_{2}He$ *d*) ${}^{122}_{53}I \longrightarrow {}^{122}_{54}Xe + {}^{0}_{-1}e$ *e*) ${}^{59}_{26}Fe \longrightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{59}_{27}Co$ **21.29** *a*) ${}^{238}_{92}U + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{241}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n$ *b*) ${}^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$ *c*) ${}^{56}_{26}Fe + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{60}_{29}Cu + {}^{0}_{-1}e$ **21.31** *a*) Verdadero. La constante de velocidad de decaimiento y la vida media están inversamente relacionadas. *b*) Falso. Si X no es radiactivo, su vida media es esencialmente infinita. *c*) Verdadero. Los cambios en la cantidad de A serían sustanciales y medibles en un intervalo de 40 años, mientras que los cambios en la cantidad de X serían muy pequeños y difíciles de detectar. **21.33** Cuando el reloj marque 50 años, solo permanecerá 6% del tritio. El cuadrante estará oscuro en 94%. **21.35** La fuente debe reemplazarse después de 2.18 años o 26.2 meses; esto corresponde a agosto de 2012. **21.37** *a*) 1.1×10^{11} partículas alfa emitidas en 50 min *b*) 9.9 mCi **21.39** $k = 1.21 \times 10^{-4}$ $año^{-1}$; $t = 4.3 \times 10^3$ años **21.41** $k = 5.46 \times 10^{-10}$ $año^{-1}$; $t = 3.0 \times 10^9$ años **21.43** La energía liberada cuando un mol de Fe_2O_3 reacciona es 8.515×10^3 J. La energía liberada cuando se forma un mol de ${}^{4}_{2}He$ a partir de protones y neutrones es 2.73×10^{12} J. Esto es 3×10^8 o 300 millones de veces la energía de la reacción termita. **21.45** $\Delta m = 0.2414960$ uma, $\Delta E = 3.604129 \times 10^{-11}$ J/núcleo de ^{27}Al requerido, 8.044234×10^{13} J/100 g ^{27}Al **21.47** *a*) Masa nuclear: ^{2}H, 2.013553 uma; ^{4}He, 4.001505 uma; ^{6}Li, 6.0134771 uma *b*) energía de enlace nuclear: ^{2}H, 3.564×10^{-13} J; ^{4}He, 4.5336×10^{-12} J; ^{6}Li, 5.12602×10^{-12} J *c*) energía de enlace/nucleón: ^{2}H, 1.782×10^{-13} J/nucleón; ^{4}He, 1.1334×10^{-12} J/nucleón; ^{6}Li, 8.54337×10^{-13} J/Nucleón. Esta tendencia en energía de enlace/nucleón concuerda con la curva de la figura 21.12. El valor calculado, anormalmente alto, para ^{4}He también es evidente en la figura. **21.49** *a*) 1.71×10^5 kg/d *b*) 2.1×10^8 g ^{235}U **21.51** *a*) ^{59}Co; tiene una mayor energía de enlace por nucleón, y la energía de enlace origina el defecto de masa. **21.53** *a*) NaI es una buena fuente de yodo porque este es un gran porcentaje de su masa; está completamente disociado en iones en disolución acuosa, y el yodo en la forma de $I^-(ac)$ es móvil y está inmediatamente disponible para bioasimilación. *b*) Un contador Geiger colocado cerca de la tiroides inmediatamente después de la ingestión registrará un fondo, que gradualmente aumentará en señal hasta que la concentración de yodo en la tiroides alcance un máximo. Al paso del tiempo, el yodo-131 decae y la señal decrece. *c*) El yodo radiactivo decaerá a 0.01% de la cantidad original en aproximadamente 82 días. **21.55** ^{235}U **21.57** Las *varillas de control* en un reactor nuclear regulan el flujo de neutrones para mantener la reacción en cadena autosustentada y también prevenir que el núcleo del reactor se sobrecaliente. Están compuestas de materiales como boro o cadmio que absorben neutrones. **21.59** *a*) ${}^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n$ *b*) ${}^{239}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{133}_{51}Sb + {}^{98}_{41}Nb + 9{}^{1}_{0}n$ **21.61** *a*) $\Delta m = 0.006627$ g/mol; $\Delta E = 5.956 \times 10^{11}$ J $= 5.956 \times 10^8$ kJ/mol ${}^{1}_{1}H$ *b*) Se requiere una temperatura extremadamente alta para vencer las repulsiones de cargas electrostáticas entre los núcleos de tal manera que puedan acercarse para reaccionar. **21.63** *a*) Reactor de agua en ebullición *b*) reactor de rápida reproducción *c*) reactor enfriado por gas **21.65** Abstracción de hidrógeno: $RCOOH + \cdot OH \longrightarrow RCOO\cdot + H_2O$; deprotonación: $RCOOH + OH^- \longrightarrow RCOO^- + H_2O$. El radical hidroxilo es más tóxico para los sistemas vivos porque produce otros radicales cuando reacciona con moléculas en el organismo. El ion hidróxido, OH^-, por otro lado, se neutralizará fácilmente en el entorno celular amortiguado. Usualmente, las reacciones ácido-base de OH^- son mucho menos perjudiciales al organismo que la cadena de reacciones rédox iniciadas por el radical ·OH. **21.67** *a*) 5.3×10^8 dis/s, 5.3×10^8 Bq *b*) 6.1×10^2 mrad, 6.1×10^{-3} Gy *c*) 5.8×10^3 mrem, 5.8×10^{-2} Sy **21.69** ${}^{210}_{82}Pb$ **21.71** *a*) ${}^{36}_{17}Cl \longrightarrow {}^{36}_{18}Ar + {}^{0}_{-1}e$ *b*) ^{35}Cl y ^{37}Cl tiene un número impar de protones, pero un número par de neutrones. ^{36}Cl tiene un número impar de protones y de neutrones, así que es menos estable que los otros dos isótopos. **21.73** *a*) ${}^{6}_{3}Li + {}^{56}_{28}Ni \longrightarrow {}^{62}_{31}Ga$ *b*) ${}^{40}_{20}Ca + {}^{248}_{96}Cm \longrightarrow {}^{147}_{62}Sm + {}^{141}_{54}Xe$ *c*) ${}^{88}_{38}Sr + {}^{84}_{36}Kr \longrightarrow {}^{116}_{46}Pd + {}^{56}_{28}Ni$ *d*) ${}^{40}_{20}Ca + {}^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{70}_{30}Zn + 4{}^{1}_{0}n + 2\ {}^{102}_{41}Nb$ **21.77** El enlace C—OH del ácido y el enlace O—H del alcohol se rompen en esta reacción. Inicialmente, el ^{18}O está presente en el grupo C—^{18}OH del alcohol. Para que el ^{18}O finalice en el éster, debe romperse el enlace ^{18}O—H del alcohol. Esto requiere que también se rompa el enlace C—OH en el ácido. El O no etiquetado del ácido finaliza en el producto H_2O. **21.79** ^{7}Be, 8.612×10^{-13} J/nucleón; ^{9}Be, 1.035×10^{-12} J/nucleón; ^{10}Be: 1.042×10^{-12} J/nucleón. Las energías de enlace/nucleón para ^{9}Be y ^{10}Be son muy similares; para ^{10}Be son ligeramente más altas. **21.85** 1.4×10^4 kg C_8H_{18}

CAPÍTULO 22

22.1 *a*) C_2H_4, la estructura a la izquierda, es el compuesto estable. El carbono puede formar fuertes enlaces múltiples para satisfacer la regla del octeto, pero el silicio no puede. *b*) La geometría respecto a los átomos centrales en el C_2H_4 es plana trigonal. **22.3** Las moléculas *b*) y *d*) tendrán la estructura de sube y baja mostrada en la figura. **22.6** *c*) La densidad, la razón de masa a volumen, aumenta al descender en la familia; solo esta tendencia es congruente con los datos en la figura. Otras propiedades no concuerdan con la tendencia debido a que *a*) la electronegatividad y

b) la energía de ionización decrecen en lugar de aumentar al descender en la familia. Las tendencias para *d*) la entalpía del enlace sencillo X—X y *e*) la afinidad electrónica son algo erráticas, con tendencias que disminuyen de S a Po, y valores anómalos para las propiedades del O, probablemente debido a su pequeño radio covalente. **22.9** El compuesto de la izquierda, con el anillo de tres miembros tensados, será en general el más reactivo. Cuanto mayor sea la desviación de los ángulos de enlace ideales, hay más tensión en la molécula y se vuelve más reactiva. **22.11** Metales: *b*) Sr, *c*) Mn, *e*) Na; no metales: *a*) P, *d*) Se, *f*) Kr; metaloides: ninguno **22.13** *a*) O *b*) Br *c*) Ba *d*) O *e*) Co *f*) Br **22.15** *a*) N es un átomo central demasiado pequeño para encajar con cinco átomos de flúor y no tiene orbitales d disponibles, lo cual puede ayudar a acomodar más de ocho electrones. *b*) El Si no forma fácilmente enlaces π, los cuales no necesariamente satisfacen la regla del octeto para ambos átomos en la molécula. *c*) Como tiene una electronegatividad más baja que N; es decir, cede electrones más fácilmente a un receptor y se oxida con mayor facilidad.
22.17 *a*) $NaCOH_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(ac) + CH_3OH(ac)$
b) $CuO(s) + 2\ HNO_3(ac) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + H_2O(l)$
c) $WO_3(s) + 3\ H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3\ H_2O(g)$
d) $4\ NH_2OH(l) + O_2(g) \longrightarrow 6\ H_2O(l) + 2\ N_2(g)$
e) $Al_4C_3(s) + 12\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ Al(OH)_3(s) + 3\ CH_4(g)$
22.19 *a*) ${}^1_1H$, protio; ${}^2_1H$, deuterio; ${}^3_1H$, tritio *b*) en orden decreciente de abundancia natural: protio > deuterio > tritio *c*) El tritio es radiactivo. *d*) ${}^3_1H \longrightarrow {}^3_2He + {}^{\ 0}_{-1}e$ **22.21** Al igual que otros elementos en el grupo 1A, el hidrógeno solo tiene un electrón de valencia y su número de oxidación más común es +1. **22.23** *a*) $Mg(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2(g)$

b) $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\ H_2(g)$

c) $CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\ H_2(g)$
22.25 *a*) $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$
b) $Fe(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g) + SO_4^{2-}(ac)$
c) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\ HBr(g)$
d) $2\ Na(l) + H_2(g) \longrightarrow 2\ NaH(s)$

e) $PbO(s) + H_2(g) \longrightarrow Pb(s) + H_2O(g)$ **22.27** *a*) Iónico *b*) molecular *c*) metálico **22.29** El combustible del vehículo produce energía por medio de reacciones de combustión. La combustión del hidrógeno es muy exotérmica y su único producto, H_2O, es no contaminante. **22.31** El xenón tiene una energía de ionización más baja que el argón; como los electrones de valencia no son fuertemente atraídos al núcleo, pasan más fácilmente a un estado en el cual el átomo puede formar enlaces con el flúor. También, el Xe es más grande y puede acomodar fácilmente un octeto expandido de electrones. **22.33** *a*) $Ca(OBr)_2$, Br, +1 *b*) $HBrO_3$, Br, +5 *c*) XeO_3, Xe, +6 *d*) ClO_4^-, Cl, +7 *e*) HIO_2, I, +3 *f*) IF_5; I, +5; F, −1 **22.35** *a*) clorato de hierro(III), Cl, +5 *b*) ácido cloroso, Cl, +3 *c*) hexafluoruro de xenón, F, −1 *d*) pentafluoruro de bromo; Br, +5; F, −1 *e*) tetrafluoruro de óxido de xenón, F, −1 *f*) ácido iódico, I, +5 **22.37** *a*) Las fuerzas de atracción intermoleculares de Van der Waals aumentan al crecer el número de electrones en los átomos. *b*) F_2 reacciona con el agua: $F_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HF(g) + O_2(g)$. Es decir, el flúor es un agente oxidante tan fuerte como para existir en el agua. *c*) HF tiene extenso enlace de hidrógeno. *d*) El poder de oxidación está relacionado con la electronegatividad. La electronegatividad y el poder de oxidación disminuyen en el orden indicado. **22.39** *a*) $2\ HgO(s) \longrightarrow 2\ Hg(l) + O_2(g)$

b) $2\ Cu(NO_3)_2(s) \longrightarrow 2\ CuO(s) + 4\ NO_2(g) + O_2(g)$
c) $PbS(s) + 4\ O_3(g) \longrightarrow PbSO_4(s) + 4\ O_2(g)$
d) $2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$
e) $2\ K_2O_2(s) + 2\ CO_2(g) \longrightarrow 2\ K_2CO_3(s) + O_2(g)$

f) $3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ O_3(g)$ **22.41** *a*) ácido *b*) ácido *c*) anfótero *d*) básico
22.43 *a*) H_2SeO_3, Se, +4 *b*) $KHSO_3$, S, +4 *c*) H_2Te, Te, −2 *d*) CS_2, S, −2 *e*) $CaSO_4$, S, +6 *f*) CdS, S, −2 *g*) ZnTe, Te, −2
22.45 *a*) $2\ Fe^{3+}(ac) + H_2S(ac) \longrightarrow 2\ Fe^{2+}(ac) + S(s) + 2\ H^+(ac)$
b) $Br_2(l) + H_2S(ac) \longrightarrow 2\ Br^-(ac) + S(s) + 2\ H^+(ac)$
c) $2\ MnO_4^-(ac) + 6\ H^+(ac) + 5\ H_2S(ac) \longrightarrow 2\ Mn^{2+}(ac) + 5\ S(s) + 8\ H_2O(l)$
d) $2\ NO_3^-(ac) + H_2S(ac) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ NO_2(ac) + S(s) + 2\ H_2O(l)$

22.47
a) $[\,O{-}Se{-}O\,(|\,O)\,]^{2-}$

Piramidal trigonal

b) Cl—S—S—Cl

Flexionada (rotación libre alrededor del enlace S–S)

c) O, O, Cl, O—H alrededor de S

Tetraédrica (alrededor de S)

22.49 *a*) $SO_2(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HSO_3^-(ac)$
b) $ZnS(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow ZnCl_2(ac) + H_2S(g)$
c) $8\ SO_3^{2-}(ac) + S_8(s) \longrightarrow 8\ S_2O_3^{2-}(ac)$
d) $SO_3(ac) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l)$
22.51 *a*) $NaNO_2$, +3 *b*) NH_3, −3 *c*) N_2O, +1 *d*) NaCN, −3 *e*) HNO_3, +5 *f*) NO_2, +4 *g*) N_2, 0 *h*) BN, −3
22.53 *a*) O═N—O—H ⟷ O—N═O—H
La molécula está flexionada alrededor del oxígeno central y de los átomos de nitrógeno; los cuatro átomos no necesitan ser coplanares. La forma más a la derecha no minimiza las cargas formales y es menos importante en el modelo de enlace actual. El estado de oxidación de N es +3.
b)
$[N{=}N{=}N]^-$ ⟷ $[N{\equiv}N{-}N]^-$ ⟷ $[N{-}N{\equiv}N]^-$

La molécula es lineal. El estado de oxidación de N es −1/3.
c)

$[H{-}N(H)(H){-}N(H)(H)]^+$

La geometría es tetraédrica alrededor del nitrógeno izquierdo, piramidal trigonal respecto al derecho. El estado de oxidación de N es −2.
d)

$[O{-}N(O){=}O]^-$

El ion es plano trigonal; tiene tres formas de resonancia equivalentes. El estado de oxidación es +5.
22.55 *a*) $Mg_3N_2(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 3\ Mg(OH)_2(s) + 2\ NH_3(ac)$
b) $2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$, reacción rédox
c) $N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ H^+(ac) + 2\ NO_3^-(ac)$
d) $NH_3(ac) + H^+(ac) \longrightarrow NH_4^+(ac)$
e) $N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$, reacción rédox
22.57 *a*) $HNO_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow NO_3^-(ac) + 2e^-$
b) $N_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow N_2O(ac) + 2\ H^+(ac) + 2e^-$
22.59 *a*) H_3PO_3, +3 *b*) HaP_2O_7, +5 *c*) $SbCl_3$, +3 *d*) Mg_3As_2, +5 *e*) P_2O_5, +5 *f*) Na_3PO_4, +5 **22.61** *a*) El fósforo es un átomo más grande que el nitrógeno, y P tiene energéticamente disponibles orbitales 3*d*, los cuales participan en el enlace, pero el nitrógeno no los tiene. *b*) Solo uno de los tres hidrógenos en H_3PO_2 está ligado al oxígeno. Los otros dos están enlazados directamente al fósforo y no se ionizan fácilmente. *c*) El PH_3 es una base

más débil que el H_2O, así que cualquier intento por agregar H^+ a PH_3 en la presencia de H_2O causa protonación del H_2O. *d*) Las moléculas de P_4 en el fósforo blanco tienen ángulos de enlace más severamente tensados que las cadenas en el fósforo rojo, lo que ocasiona que el fósforo blanco sea más reactivo.

22.63
a) $2\ Ca_3PO_4(s) + 6\ SiO_2(s) + 10\ C(s) \longrightarrow P_4(g) + 6\ CaSiO_3(l) + 10\ CO(g)$
b) $PBr_3(l) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(ac) + 3\ HBr(ac)$
c) $4\ PBr_3(g) + 6\ H_2(g) \longrightarrow P_4(g) + 12\ HBr(g)$
22.65 *a*) HCN *b*) $Ni(CO)_4$ *c*) $Ba(HCO_3)_2$ *d*) CaC_2 *e*) K_2CO_3
22.67 *a*) $ZnCO_3(s) \longrightarrow ZnO(s) + CO_2(g)$
b) $BaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Ba^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) + C_2H_2(g)$
c) $2\ C_2H_2(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$
d) $CS_2(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ SO_2(g)$
e) $Ca(CN)_2(s) + 2\ HBr(ac) \longrightarrow CaBr_2(ac) + 2\ HCN(ac)$
22.69
a) $2\ CH_4(g) + 2\ NH_3(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ HCN(g) + 6\ H_2O(g)$
b) $NaHCO_3(s) + H^+(ac) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + Na^+(ac)$
c) $2\ BaCO_3(s) + O_2(g) + 2\ SO_2(g) \longrightarrow 2\ BaSO_4(s) + 2\ CO_2(g)$
22.71 *a*) H_3BO_3, +3 *b*) $SiBr_4$, +4 *c*) $PbCl_2$, +2 *d*) $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, +3 *e*) B_2O_3, +3 *f*) GeO_2, +4 **22.73** *a*) Estaño *b*) carbono, silicio y germanio *c*) silicio **22.75** *a*) Tetraédrica *b*) El ácido metasilícico probablemente adoptará la estructura de cadena de silicato de una hebra mostrada en la figura 22.34 *b*) La proporción de Si a O es correcta y hay dos terminales de átomos de O por Si que pueden acomodar a los dos átomos de H asociados con cada átomo de Si del ácido. **22.77** *a*) El diborano tiene átomos de H para puenteo para enlazar los dos átomos de B. La estructura del etano tiene los átomos de C ligados directamente, sin átomos de puenteo. *b*) El B_2H_6 es una molécula deficiente de electrones. Los seis pares electrónicos de valencia están involucrados en el enlace sigma B—H, así que la única forma de satisfacer la regla del octeto en B es tener los átomos de H para puenteo mostrados en la figura 22.36 *c*) El término *hidrídico* indica que los átomos de H en B_2H_6 tienen una cantidad de densidad electrónica mayor que la usual para un enlace covalente del átomo de H.
22.81 *a*) $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(ac)$
b) $Cl_2O_7(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ HClO_4(ac)$
c) $Na_2O_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow H_2O_2(ac) + 2\ NaOH(ac)$
d) $BaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Ba^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) + C_2H_2(g)$
e) $2\ RbO_2(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow$
$2\ Rb^+(ac) + 2\ OH^-(ac) + O_2(g) + H_2O_2(ac)$
f) $Mg_3N_2(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 3\ Mg(OH)_2(s) + 2\ NH_3(g)$
g) $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$ *b*) La estructura de Lewis para el sería:

$$\left[\begin{array}{ccc} & :\ddot{O}: & \\ & | & \\ :\ddot{O}- & N & -\ddot{O}: \\ & | & \\ & :\ddot{O}: & \end{array}\right]^{3-}$$

La carga formal en N es +1 y en cada átomo de O es −1. Los cuatro átomos de oxígeno electronegativos retiran la densidad electrónica, dejando al nitrógeno deficiente. Como N puede formar un máximo de cuatro enlaces, no puede formar un enlace π con uno o más de los átomos de O para recuperar la densidad electrónica, como lo hace el átomo de P en PO_4^{3-}. Además, la corta distancia N—O conduciría a un apretado tetraedro de átomos de O sujetos a repulsión estérica. **22.89** *a*) 1.94×10^3 g H_2 *b*) 2.16×10^4 L H_2 *c*) 2.76×10^5 kJ **22.91** *a*) −285.83 kJ/mol H_2; −890.4 kJ/mol CH_4 *b*) −141.79 kJ/g H_2; −55.50 kJ/g CH_4 *c*) 1.276×10^4 kJ/m³ H_2; 3.975×10^4 kJ/m³ CH_4 **22.95** *a*) $SO_2(g) + 2\ H_2S(ac) \longrightarrow 3\ S(s) + 2\ H_2O(l)$ o $8\ SO_2(g) + 16\ H_2S(ac) \longrightarrow 3\ S_8(s) + 16\ H_2O(l)$ *b*) 4.0×10^3 mol $= 9.7 \times 10^4$ L H_2S *c*) 1.9×10^5 g S producido **22.97** Las entalpías de enlace promedio son H—O, 463 kJ; H—S, 367 kJ; H—Se, 316 kJ; H—Te, 266 kJ. La entalpía de enlace H—X disminuye sistemáticamente en la serie. El origen de este efecto es probablemente el incremento en el tamaño del orbital del X con el cual el orbital 1s del hidrógeno debe traslaparse. **22.101** La dimetilhidracina produce 0.0369 moles de gas por gramo de reactivos, mientras que la metilhidracina produce 0.0388 moles de gas por gramo de reactivos. La metilhidracina tiene marginalmente un mayor empuje.
22.103 *a*) $3\ B_2H_6(g) + 6\ NH_3(g) \longrightarrow 2\ (BH)_3(NH)_3(l) + 12\ H_2(g)$; $3\ LiBH_4(s) + 3\ NH_4Cl(s) \longrightarrow 2\ (BH)_3(NH)_3(l) + 9\ H_2(g) + 3\ LiCl(s)$
b)

[Estructuras de resonancia de $(BH)_3(NH)_3$: anillo de seis miembros B–N alternados con H en cada átomo; ↔ ↔]

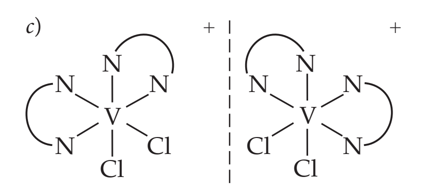
c) 2.40 g $(BH)_3(NH)_3$

CAPÍTULO 23

23.2 *a*) [Estructura: ligando bidentado N–N unido a Pt, con dos Cl]

b) Número de coordinación = 4, geometría de coordinación = plana cuadrada *c*) estado de oxidación = +2 **23.4** aminotricloroplatinato(II) 23.6 Moléculas 1, 3 y 4 son quirales porque sus imágenes especulares no se pueden superponer sobre las moléculas originales. **23.8** *a*) diagrama 4 *b*) diagrama 1 *c*) diagrama 3 *d*) diagrama 2 **23.11** Contracción lantánida es el nombre que se da a la disminución en el tamaño atómico, debido a la construcción en carga nuclear efectiva al movernos a través de los lantánidos (elementos 58 a 71) y más allá de ellos. Este efecto compensa el esperado incremento en tamaño atómico, la disminución en la energía de ionización y el aumento en la afinidad electrónica al ir de los elementos de transición del periodo 5 al periodo 6. Esto causa que las propiedades químicas de los elementos del periodo 5 al periodo 6 en la misma familia sean aún más similares de lo esperado. **23.13** *a*) Todos los átomos metálicos de transición tienen dos electrones *s* en su capa de valencia. La pérdida de esos electrones *s* conduce al estado de oxidación +2 común a la mayoría de los metales de transición. **23.15** *a*) Ti^{3+}, $[Ar]3d^1$ *b*) Ru^{2+}, $[Kr]4d^6$ *c*) Au^{3+}, $[Xe]4f^{14}5d^8$ *d*) Mn^{4+}, $[Ar]3d^3$ **23.17** *a*) Los electrones no apareados en un material paramagnético hacen que este sea atraído débilmente en un campo magnético. Un material diamagnético, en el que todos los electrones están apareados, es repelido débilmente por un campo magnético. **23.19** El diagrama muestra un material con espines desalineados que se alinean en la dirección de un campo magnético aplicado. Este es un material paramagnético. **23.21** *a*) En la teoría de Werner, la *valencia primaria* es la carga del catión metálico en el centro de la estructura. La *valencia secundaria* es el número de enlaces atómicos o coordinados con el ion metálico central. Los términos modernos para estos conceptos son *estado de oxidación* y *número de coordinación*, respectivamente. *b*) Los ligandos son la base de Lewis en las interacciones metal-ligando. Como tales, deben poseer al menos un par electrónico no compartido. El NH_3 tiene un par electrónico no compartido, pero el BH_3, con menos que 8 electrones que B, no tiene pares electrónicos no compartidos y no puede actuar como ligando. **23.23** *a*) +2 *b*) 6 *c*) 2 moles de AgBr(*s*) precipitarán por mol de estructura. **23.25** *a*) Número de coordinación = 4, número de oxidación = +2; 4 Cl^- *b*) 5, +4; 4 Cl^-, 1 O^{2-} *c*) 6, +3; 4 N, 2 Cl^- *d*) 5, +2; 5 C *e*) 6, +3; 6 O *f*) 4, +2; 4 N **23.27** *a*) Un ligando monodentado enlaza a un metal por medio de un átomo, un ligando bidentado enlaza por medio de dos átomos. *b*) Tres ligandos bidentados llenan la esfera de coordinación de una estructura de seis coordenadas. *c*) Un ligando tridentado tiene al menos tres átomos con pares electrónicos no compartidos en la orientación correcta para simultáneamente enlazar uno o más iones metálicos. **23.29** *a*) *Orto*-fenantrolina, *o*-feno, es bidentado *b*) oxalato, $C_2O_4^{2-}$, es bidentado *c*) etilendiaminotetraacetato, EDTA, es pentadentado *d*) etilendiamino, en, es bidentado. **23.31** *a*) El término *efecto quelato* se refiere a la estabilidad especial asociada con la formación de una estructura metálica que contiene un ligando polidentado (quelar) en relación con una estructura que solo contiene ligandos monodentados. *b*) El aumento en la entropía, $+\Delta S$, asociado con la sustitución de un ligando quelante por dos o más ligandos monodentados generalmente origina el *efecto quelato*.

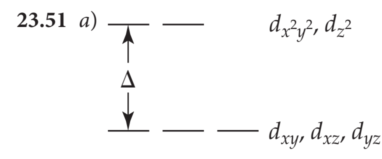
Las reacciones químicas con $+\Delta S$ tienden a ser espontáneas, tienen ΔG negativo y grandes valores de K. *c*) Los ligandos polidentados se emplean como *agentes secuestradores* para enlazar iones metálicos y evitar que experimenten reacciones químicas no deseadas sin eliminarlos de la disolución. **23.33** Usualmente, el ligando no es un quelante. La molécula entera no es plana y los anillos de benceno en cualquier lado de los átomos de N inhiben su aproximación en la orientación correcta para quelación. **23.35** *a*) $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ *b*) $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4$ *c*) $[Pt(en)_2Cl_2]Br_2$ *d*) $K[V(H_2O)_2Br_4]$ *e*) $[Zn(en)_2][HgI_4]$ **23.37** *a*) cloruro de tetraamindiclororodio(III) *b*) hexaclorotitanato de potasio(IV) *c*) tetraclorooximolibdeno(VI) *d*) bromuro de tetraaqua (oxalato)-platino(IV)
23.39



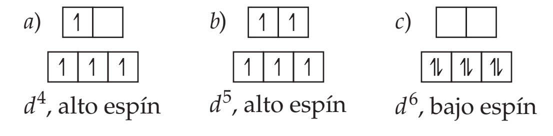
b) $[Pd(NH_3)_2(ONO)_2]$, $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$

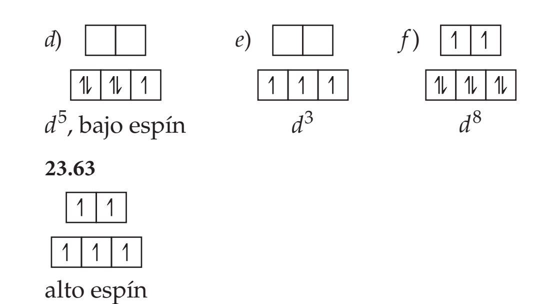
c)

d) $[Co(NH_3)_4Br_2]Cl$, $[Co(NH_3)_4BrCl]Br$ **23.41** Sí. Ninguna estructura o estereoisómeros son posibles para una estructura tetraédrica de la forma MA_2B_2. La estructura debe ser plana cuadrada con isómeros cis y trans geométricos. **23.43** *a*) Un isómero *b*) isómeros trans y cis con ángulos de 180 y 90° Cl—Ir—Cl, respectivamente *c*) isómeros trans y cis con ángulos de 180 y 90° Cl—Fe—Cl, respectivamente. El isómero cis es ópticamente activo. **23.45** *a*) No se puede ver la luz con 300 nm de longitud de onda, pero sí se puede observar la luz de 500 nm. *b*) Los colores *complementarios* son opuestos entre sí en el círculo cromático. *c*) Una estructura metálica coloreada absorbe luz visible de su color complementario. *d*) 196 kJ/mol **23.47** No. Todos los 6 electrones *d* en una estructura octaédrica de Fe(II) de bajo espín se aparearán y ocuparán los orbitales d_{xy}, d_{xy} y d_{yz} de baja energía. Sin electrones no apareados, la estructura no puede ser paramagnética. **23.49** La mayor parte de la atracción entre un ion metálico y un ligando es electrostática. Si la interacción es ion-ion o ion-dipolo, el ligando es fuertemente atraído al centro metálico y puede modelarse como una carga negativa puntual.
23.51 *a*)



b) La magnitud de Δ y la energía de la transición *d-d* para una estructura d^1 son iguales. *c*) $\Delta = 220$ kJ/mol **23.53** Un color amarillo se debe a la absorción de luz alrededor de 400 a 430 nm; un color azul, a la absorción cercana a 620 nm. La longitud de onda más corta corresponde a una transición electrónica de alta energía y de mayor valor para Δ. El cianuro es un ligando de campo más fuerte, y se espera que sus estructuras tengan mayores valores de Δ que las estructuras de agua. **23.55** *a*) Ti^{3+}, d^1 *b*) Co^{3+}, d^6 *c*) Ru^{3+}, d^5 *d*) Mo^{5+}, d^1 *e*) Re^{3+}, d^4 **23.57** Sí. Un ligando de campo débil conduce a un pequeño valor de Δ y a una pequeña energía de rompimiento del orbital *d*. Si la energía de rompimiento de una estructura es menor que la energía requerida para aparear electrones en un orbital, entonces la estructura es de alto espín. **23.59** *a*) Mn, $[Ar]4s^23d^5$; Mn^{2+}, $[Ar]3d^5$; 1 electrón no apareado *b*) Ru, $[Kr]5s^14d^7$; Ru^{2+}, $[Kr]4d^6$; 0 electrones no apareados *c*) Rh, $[Kr]5s^14d^8$; Rh^{2+}, $[Kr]4d^7$; 1 electrón no apareado **23.61** Todas las estructuras en este ejercicio son octaédricas de seis coordenadas.





23.63

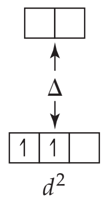
alto espín

23.67 $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$; $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$; $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$; $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$; $K[Pt(NH_3)Cl_5]$
23.71 *a*)

Tanto dmpe como en son ligandos, que enlazan a través de P y N, respectivamente. Como el fósforo es menos electronegativo que el N, entonces el dmpe es un donador de pares electrónicos y una base de Lewis más fuertes que en. El dmpe crea un más fuerte campo de ligandos y es más alto en su serie espectroquímica. Estructuralmente, el dmpe ocupa un mayor volumen que el en. Los enlaces M—P son más largos que los enlaces M—N y los dos grupos $—CH_3$ en cada átomo de P en el dmpe crean más estorbo estérico que los átomos de H sobre N en el en. *b*) El estado de oxidación del Mo es cero. *c*) El símbolo P P representa el ligando dmpe bidentado.

Isómeros ópticos

23.74 *a*) La hemoglobina es la proteína que contiene hierro y que transporta el O_2 en la sangre humana. *b*) Las clorofilas son porfirinas con contenido de magnesio en las plantas, y son componentes clave en la conversión de la energía solar en energía química que pueden aprovechar los organismos vivos. *c*) Los sideróforos son compuestos de enlace para el hierro o ligandos producidos por un microorganismo. Compiten a nivel molecular por el hierro en el medio exterior al organismo y llevan el hierro necesario al interior de las células del cuerpo. **23.76** *a*) Pentacarbonilhierro(0) *b*) El estado de oxidación del hierro debe ser cero. *c*) Dos. Un isómero tiene a CN en una posición axial y el otro lo tiene en una posición ecuatorial.
23.78



b) Luz visible con $\lambda = hc/\Delta$ es absorbida por la estructura, promoviendo a uno de los electrones *d* a un orbital *d* de alta energía. Las restantes longitudes de onda se reflejan o se transmiten; la combinación de estas longitudes de onda es el color que vemos. *c*) $[V(H_2O)_6]^{3+}$ absorberá luz con

mayor energía porque tiene un Δ mayor que $[VF_6]^{3-}$. H_2O está a la mitad de la serie espectroquímica y origina un mayor Δ que F^-, un ligando de campo débil. **23.80** $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, amarillo; $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, rosa; $[CoCl_4]^{2-}$, azul
23.85

a)

$$\left[\begin{array}{ccc} & O & \\ & C & \\ NC & | & CN \\ & Fe & \\ NC & | & CN \\ & C & \\ & O & \end{array}\right]^{2-}$$

b) Dicarboniltetracianoferrato de sodio(II) *c*) +2, 6 electrones *d d*) Se espera que la estructura sea de bajo espín. El cianuro (y el carbonil) son altos en la serie espectroquímica, lo cual significa que la estructura tendrá un rompimiento con Δ grande, característico de estructuras de bajo espín. **23.91** *a*) Sí, el estado de oxidación del Co es +3 en ambas estructuras. *b*) El compuesto A tiene a SO_4^{2-} fuera de la esfera de coordinación y del Br^- coordenado, así que forma un precipitado con $BaCl_2(ac)$, pero no con $AgNO_3(ac)$. El compuesto B tiene a Br^- fuera de la esfera de coordinación y del SO_4^{2-} coordenado, así que forma un precipitado con $AgNO_3(ac)$, pero no con $BaCl_2(ac)$. *c*) Los compuestos A y B son isómeros de esfera de coordinación. *d*) Ambos compuestos son electrolitos fuertes. **23.94** La fórmula química es $[Pd(NC_5H_5)_2Br_2]$. Esta es una estructura plana cuadrada eléctricamente neutra de Pd(II), un no electrolito cuyas disoluciones no conducen electricidad. El momento dipolar es cero; entonces, este debe ser el isómero trans. **23.96** 47.3 mg Mg^{2+}/L, 53.4 mg Ca^{2+}/L **23.99** $\Delta E = 3.02 \times 10^{-19}$ J/fotón, $\lambda = 657$ nm. La estructura absorberá en el visible alrededor de 660 nm y aparecerá azul verdoso.

CAPÍTULO 24

24.1 Las moléculas *c*) y *d*) son la misma molécula. **24.4** El compuesto *b*), el cual tiene enlace de hidrógeno, muestra el más alto punto de ebullición. **24.7** *a*) sp^3 *b*) sp^2 *c*) sp^2 *d*) sp **24.9** Numerando a partir de la derecha en la fórmula estructural condensada, el Cl tiene geometría de dominio electrónico plana trigonal, ángulos de enlace de 120°, e hibridación sp^2; C2 y C5 tienen geometría de dominio electrónico tetraédrica, ángulos de enlace de 109°, e hibridación sp^3; C3 y C4 tienen geometría de dominio electrónico lineal, ángulos de enlace de 180°, e hibridación sp. **24.11** NH_3 y CO no son moléculas orgánicas típicas. El NH_3 no contiene átomos de carbono. El monóxido de carbono contiene un átomo de C que no forma cuatro enlaces. **24.13** *a*) Un alcano de cadena recta tiene todos sus átomos de carbono conectados en una cadena continua. Un átomo de carbono está ligado a no más de dos átomos de carbono y solo forma enlaces σ. Un hidrocarburo de cadena ramificada tiene una rama; al menos un átomo de carbono está ligado a tres o más átomos de carbono. *b*) Un alcano es una molécula completa compuesta de carbono e hidrógeno en la cual todos los enlaces son enlaces σ. Un grupo alquilo es un sustituyente que se forma eliminando un átomo de hidrógeno de un alcano. **24.15** *a*) 2-metilhexano *b*) 4-etil-2, 4-dimetildecano
c) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$
d) $CH_3CH_2CH_2CH_2(CH_2CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$

(Estructura de anillo de seis carbonos con todos los H: C con H, H; C con H, CH_3; C con H, CH_3; CH₂ restantes con H, H)
H H / H—C—CH₃ / H—C C—H / H—C C—CH₃ / H C H / H H

o

(Anillo: CH_2—$CH(CH_3)$—$CH(CH_3)$—CH_2—H_2C—H_2C)

24.17 *a*) 2,3-dimetilheptano *b*) $CH_3CH_2CH_2C(CH_3)_3$

c)

(Anillo de seis miembros: $C(CH_3)_2$ [H_3C, CH_3]—CH_2—CH_2—$CH(CH_2CH_3)$—H_2C—H_2C)

d) 2, 2, 5-trimetilhexano *e*) metilciclobutano **24.19** 65 **24.21** *a*) Se dice que los alcanos están saturados porque no pueden experimentar reacciones por adición, como aquellas características en los enlaces dobles carbono-carbono. *b*) No. El compuesto C_4H_6 no contiene el máximo número posible de átomos de hidrógeno y es no saturado. **24.23** *a*) C_5H_{12} *b*) C_5H_{10} *c*) C_5H_{10} *d*) C_5H_8; saturado: *a*), *b*); no saturado: *c*), *d*) **24.25** Una posible estructura es
$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$
24.27 Al menos existen 46 isómeros estructurales con la fórmula C_6H_{10}. Unos cuantos de ellos son

$CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH$ $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3$

$CH_3C(H){=}C(H){-}CH_2CH{=}CH_2$ (H y H del mismo lado) $CH_3C(H){=}C(H){-}CH_2CH{=}CH_2$ (H en lados opuestos)

(Ciclohexeno: HC=CH—CH_2—CH_2—CH_2—H_2C) (1-metilciclopenteno: CH=C(CH_3)—CH_2—CH_2—H_2C) (3-metilciclopenteno: CH=CH—C(H)(CH_3)—CH_2—H_2C)

24.29

a) (H)(CH₃CH₂)C=C(CH₃)(H)

b) $CH_3CH_2CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_3$

c) *cis*-6-metil-3-octeno *d*) *para*-dibromobenceno *e*) 4, 4-dimetil-1-hexino **24.31** El isomerismo geométrico en alquinos es el resultado de la rotación restringida respecto al enlace doble. En los alquenos los sitios de enlace son intercambiables mediante rotación libre con respecto a los enlaces sencillos C—C. En los alquinos solo existe un sitio adicional de enlace en un carbono triplemente ligado, así que no resulta isomerismo.
24.33 *a*) No.

b) (H)(ClH₂C)C=C(Cl)(CH₃) (ClH₂C)(H)C=C(Cl)(CH₃)

c) no *d*) no **24.35** *a*) Una reacción por adición es la adición de algún reactivo a los dos átomos que forman un enlace múltiple. En una reacción por sustitución, un átomo o un grupo de átomos reemplazan a otro átomo. Por lo regular, los alquenos experimentan adición, mientras que los hidrocarburos aromáticos experimentan sustitución.

b)

$CH_3CH_2CH{=}CH{-}CH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH(Br)CH(Br)CH_3$

2-penteno → 2, 3-dibromopentano

c)

$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_4Cl_2$

24.37 *a*) Los ángulos de 60° para C—C—C en el anillo de ciclopropano causan tensión que aporta una fuerza impulsora para las reacciones que dan como resultado la abertura del anillo. No existe tensión comparable en los anillos de cinco o seis miembros. *b*) $C_2H_4(g) + HBr(g) \longrightarrow CH_3CH_2Br(l)$; $C_6H_6(l) + CH_3CH_2Br(l) \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_3(l) + HBr(g)$ **24.39** No necesariamente. El hecho de que las dos leyes de velocidad sean de primer orden en ambos reactivos y de segundo orden global indica que la estructura activada en la etapa determinante de velocidad en cada mecanismo es bimolecular y contienen una molécula de cada reactivo. Usualmente, esto es una indicación de que los mecanismos son los mismos, pero no descarta la posibilidad de distintas etapas rápidas o un orden diferente de etapas elementales. **24.41** ΔH_{comb}/mol CH_2 para ciclopropano = 696.3 kJ, para el ciclopentano = 663.4 kJ. ΔH_{comb}/grupo CH_2 para el ciclopropano es mayor porque el C_3H_6 contiene un anillo tensado. Cuando ocurre la combustión, la tensión se reduce y la energía almacenada se libera. **24.43** *a*) Alcohol *b*) amina, alqueno *c*) éter *d*) cetona, alqueno *e*) aldehído *f*) ácido carboxílico, alquino **24.45** *a*) Propionaldehído (o propanal):

CH_3CH_2CHO

b) éter de etilmetilo:

$CH_3CH_2{-}O{-}CH_3$

24.47 *a*) $H{-}C({=}O){-}OH$

b) $CH_3CH_2CH_2CH_2C({=}O){-}OH$

c) o

OH

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3){-}C(Cl){-}C({=}O){-}OH$

24.49

a) $CH_3CH_2O{-}C({=}O){-}C_6H_5$

Benzoato de etilo

b) $CH_3N(H){-}C({=}O)CH_3$

N-metiletanamida o N-metilacetamida

c) $C_6H_5{-}O{-}C({=}O)CH_3$

Fenilacetato

24.51

a) $CH_3CH_2C({=}O){-}O{-}CH_3 + NaOH \longrightarrow [CH_3CH_2CO_2]^- + Na^+ + CH_3OH$

b) $CH_3C({=}O){-}O{-}C_6H_5 + NaOH \longrightarrow [CH_3CO_2]^- + Na^+ + C_6H_5OH$

OH

24.53 La presencia de los grupos —OH y —C═O en el ácido acético puro conduce a concluir que será una sustancia fuertemente ligada de hidrógeno. El hecho de que los puntos de fusión y de ebullición del ácido acético puro sean más altos que para el agua, una sustancia que se distingue por sus fuertes enlaces de hidrógeno, apoya esta conclusión.

24.55 *a*) $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ *b*) $CH_3CH(OH)CH_2OH$

c) $CH_3C({=}O)OCH_2CH_3$

d) $C_6H_5{-}C({=}O){-}C_6H_5$

e) $CH_3OCH_2CH_3$

24.57

$CH_3{-}CH_2{-}C^*H(CH_3){-}C^*H(Br)(Cl)\ldots$: H—C(H)(H)—C(H)(H)—C*(H)(CH₃)—C*(Br)(Cl)—C(H)(H)—H

*átomos de C quirales

24.59 *a*) Un ácido α-amino contiene un grupo NH_2 adherido al carbono adyacente a la función de ácido carboxílico. *b*) En la formación de proteína, los aminoácidos experimentan una reacción por condensación entre el grupo amino de una molécula y el grupo de ácido carboxílico de otra para formar la vinculación amida. *c*) El enlace que une los aminoácidos en la proteína se llama enlace péptido.

$—C({=}O){-}N(H)—$

24.61

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-C(\overset{+}{N}H_3)(H)-C(=O)-N(H)-CH(CH_2\text{-indolilo})-C(=O)-O^-$

(indolilo)$-CH_2-C(\overset{+}{N}H_3)(H)-C(=O)-N(H)-C(H)(CH_2-CH(CH_3)_2)-C(=O)-O^-$

24.63 *a*)

$H_3\overset{+}{N}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHCH\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-$ (con CH_2-pirazinilo en el último CH)

b) Son posibles tres tripéptidos: Gly-Gly-His, GGH; Gly-His-Gly, GHG; His-Gly-Gly, HGG **24.65** La estructura primaria de una proteína se refiere a la secuencia de aminoácidos en la cadena. La estructura secundaria es la configuración (helicoidal, flexionada, abierta) de la cadena proteínica. La estructura terciaria es la forma global de la proteína determinada por la manera en que los segmentos se flexionan para agruparse. *b*) La cristalografía de rayos X es la técnica primaria preferida para determinar la estructura de la proteína. **24.67** *a*) Los carbohidratos, o azúcares, son polihidroxialdehídos o cetonas compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Se obtienen principalmente de plantas y representan la principal fuente de alimentación para los animales. *b*) Un monosacárido es una molécula de azúcar simple que no puede descomponerse en moléculas de azúcar más pequeñas mediante hidrólisis. *c*) Un disacárido es un carbohidrato compuesto de dos unidades de azúcar simple. La hidrólisis rompe un disacárido en dos monosacáridos. *d*) Un polisacárido es un polímero compuesto por muchas unidades de azúcar simple. **24.69** La fórmula empírica de la celulosa es $C_6H_{10}O_5$. Al igual que en el glucógeno, la forma de anillo de seis miembros de la glucosa forma la unidad monómera que es la base de la celulosa polimérica. En la celulosa, las unidades monómeras de glucosa están unidas por vinculación β. **24.71** *a*) En la forma lineal de la manosa, el carbono aldehídico es Cl. Los átomos de carbono 2, 3, 4 y 5 son quirales porque transportan cuatro diferentes grupos. *b*) Son posibles las formas α (izquierda) y β (derecha).

(Estructuras de anillo: CH₂OH, H, C, O, OH, H, C, OH, OH, C, OH, OH, C, C, OH, H, H; la forma β numerada 1–6)

24.73 Dos importantes tipos de lípidos son grasas y ácidos grasos. Estructuralmente, los ácidos grasos son ácidos carboxílicos con una cadena de hidrocarburos de más de cuatro átomos de carbono (por lo general, de 16 a 20 átomos de carbono). Las grasas son ésteres formados por condensación de un alcohol, con frecuencia glicerol, y un ácido graso. Los fosfolípidos son ésteres de glicerol formados a partir de un ácido fosfórico [$RPO(OH)_2$] y dos moléculas de ácido graso (RCOOH). En el pH corporal, el grupo fosfato es desprotonado y tiene una carga negativa. Las largas cadenas de hidrocarburos no polares no se mezclan fácilmente con el agua, pero interactúan con las cadenas no polares de otras moléculas fosfolípidas para formar el interior de una bicapa. Las cabezas de fosfato con carga interactúan con las moléculas de agua polares en el exterior de la bicapa. **24.75** Las *purinas*, con la mayor nube electrónica y masa molar, tendrán fuerzas de dispersión más intensas que las *pirimidinas* en disolución acuosa. **24.77** 5′—TACG—3′ **24.79** La cadena complementaria para 5′—GCATTGGC—3′ es 3′—CGTAACCG—5′.

24.81

$H_2C{=}C(H)-C(=O)-H$ $\quad$ $H-C{=}C(H)-C(H)-OH$ (anillo de tres miembros)

24.83

$H(CH_3)C{=}C(H)CH_2CH_3$

cis

$CH_3(H)C{=}C(H)CH_2CH_3$

trans

El ciclopenteno no muestra isomerismo cis-trans debido a que la existencia del anillo demanda que los enlaces C—C sean cis entre sí. **24.86** *a*) Aldehído, trans-alqueno, cis-alqueno *b*) éter, alcohol, alqueno, amina (dos de estos, uno alifático y el otro aromático) *c*) cetona (dos de estos), amina (dos de estos) *d*) amida, alcohol (aromático) **24.88** En un ácido carboxílico, el oxígeno carbonilo electronegativo retira la densidad electrónica del enlace O—H, haciendo el enlace más polar y al H más ionizable. Un anión carboxilato se estabiliza por resonancia y apoya la ionización del ácido carboxílico. En un alcohol los átomos no electronegativos están ligados al carbono que sostiene al grupo —OH, y el H está débilmente unido al O. **24.92** Glu-Cys-Gly es el único orden posible. El ácido glutámico tiene dos grupos carboxilos que pueden formar un enlace péptido con cisteína, así que hay dos posibles estructuras para el glutatión. **24.95** En ambos casos, las intensas fuerzas intermoleculares conducen a un alto punto de ebullición. El etanol contiene enlaces O—H, los cuales forman intensos enlaces intermoleculares de hidrógeno, mientras que el dimetil éter solo experimenta débiles fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión. El más pesado y polar CH_2F_2 experimenta fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión más intensas, mientras que el CH_4 solo experimenta fuerzas de dispersión débiles.

24.97

$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$

24.99 $\Delta G° = 13$ kJ

RESPUESTAS DE LAS SECCIONES PIÉNSELO UN POCO

CAPÍTULO 1

página 5 *a*) 100 *b*) átomos

página 10 El agua está compuesta por dos tipos de átomos: hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno solo está compuesto por átomos de hidrógeno, y el oxígeno únicamente se compone de átomos de oxígeno. Por lo tanto, el hidrógeno y el oxígeno son elementos, y el agua es un compuesto.

página 13 *a*) Cambio químico: el dióxido de carbono y el agua son compuestos diferentes al azúcar. *b*) Cambio físico: el agua en la fase gaseosa se convierte en agua en la fase sólida (se congela). *c*) Cambio físico: el oro en el estado sólido se convierte en líquido y entonces se solidifica nuevamente.

página 16 pg, picogramo (10^{-12} g)

página 19 2.5×10^2 m^3, porque tiene unidades de longitud a la tercera potencia.

página 21 *b*) La masa de una moneda.

página 27 Utilice todos los dígitos dados en el factor de conversión. Los factores de conversión pueden ser exactos y entonces tener una cantidad "infinita" de cifras significativas (por ejemplo, 2.54 cm = 1 in exactamente). En general, su respuesta tendrá su número de dígitos significativos limitado por aquellos de las cantidades dadas en el problema.

CAPÍTULO 2

página 41 *a*) La ley de proporciones múltiples. *b*) El segundo compuesto debe contener dos átomos de oxígeno para cada átomo de carbono (es decir, el doble del número de átomos de carbono en el primer compuesto).

página 44 La mayoría de las partículas α atraviesan el papel aluminio sin desviarse porque la mayor parte del volumen de los átomos del papel es espacio vacío.

página 45 *a*) El átomo tiene 15 electrones porque los átomos tienen igual número de electrones y de protones. *b*) Los protones residen en el núcleo del átomo.

página 48 Cualquier átomo individual de cromo debe ser uno de los isótopos de ese elemento. El isótopo mencionado tiene una masa de 52.94 uma y probablemente es ^{53}Cr. El peso atómico difiere de la masa de cualquier átomo particular porque es el promedio de la masa atómica de los isótopos naturales del elemento.

página 51 *a*) Cl, *b*) tercer periodo y grupo 7A, *c*) 17, *d*) no metal.

página 54 *a*) C_2H_6, *b*) CH_3, *c*) Probablemente el modelo de esferas y barras porque los ángulos entre las barras indican los ángulos entre los átomos.

página 57 Escribimos las fórmulas empíricas de compuestos iónicos. Así, la fórmula es CaO.

página 60 *a*) Los metales de transición pueden formar más de un tipo de catión; por lo tanto, las cargas de esos iones se indican explícitamente con números romanos: el ion cromo(II) es Cr^{2+}. Por otra parte, el calcio siempre forma el ion Ca^{2+}, así que no es necesario distinguirlo de otros iones de calcio con diferentes cargas. *b*) La terminación *–io* indica que el ion está formado por no metales.

página 61 Por lo regular, la terminación *–uro* significa un anión monoatómico, a pesar de que existen aniones con dos átomos que también se nombran de esta manera. La terminación *–ato* expresa un oxanión. Los oxaniones más comunes tienen la terminación *–ato*. La terminación *–ito* también indica un oxanión, pero con menos O que el anión cuyo nombre finaliza en *–ato*.

página 62 BO_3^{3-} y SiO_4^{4-}. El borato tiene tres átomos de O, como los otros oxaniones del segundo periodo de la figura 2.27, y su carga es 3−, siguiendo la tendencia de incrementar la carga negativa al movernos hacia la izquierda en el periodo. El silicato tiene cuatro átomos de O, como los otros oxaniones en el tercer periodo de la figura 2.25, y su carga es 4−; también sigue la tendencia de incremento de carga al movernos hacia la izquierda.

página 65 Ácido yódico, por analogía con la relación entre el ion clorato y el ácido clórico.

página 67

```
    H   H   H   H             H   H   H
    |   |   |   |             |   |   |
H — C — C — C — C — H     H — C — C — C — H
    |   |   |   |             |   |   |
    H   H   H   H             H   |   H
                              H — C — H
                                  |
                                  H
```

CAPÍTULO 3

página 78 Cada $Mg(OH)_2$ tiene 1 Mg, 2 O y 2 H; así, 3 $Mg(OH)_2$ representa 3 Mg, 6 O y 6 H.

página 83 El producto es un compuesto iónico que involucra Na^+ y S^{2-}; por lo tanto, su fórmula química es Na_2S.

página 88 *a*) Un mol de glucosa. Al inspeccionar sus fórmulas químicas se encuentra que la glucosa tiene más átomos de H y O que el agua y, además, tiene átomos de C. Así, una molécula de glucosa tiene mayor masa que una molécula de agua. *b*) Ambas contienen el mismo número de moléculas porque un mol de cada sustancia contiene 6.02×10^{23} moléculas.

página 93 La proporción de N:H es 2:4 = 1:2.

página 96 Existen incertidumbres experimentales en las mediciones.

página 97 3.14 moles porque 2 moles de $H_2 \simeq$ 1 mol de O_2 con base en los coeficientes de la ecuación balanceada.

página 98 El número de gramos de producto formado es la suma de las masas de los dos reactivos, 50 g. Cuando dos sustancias reaccionan en una reacción de combinación, solo se forma una sustancia como producto. De acuerdo con la ley de conservación de la masa, la masa del producto debe ser igual a las masas de los dos reactivos.

CAPÍTULO 4

página 118 *a*) K^+(*ac*) y CN^-(*ac*), *b*) Na^+(*ac*) y ClO_4^-(*ac*)

página 119 NaOH porque es el único soluto que es un electrolito fuerte.

página 123 Na^+(*ac*) y NO_3^-(*ac*)

página 125 Tres. Cada grupo COOH se ionizará parcialmente en agua para formar H^+(*ac*).

página 126 Solo los hidróxidos metálicos solubles se clasifican como bases fuertes y el $Al(OH)_3$ es insoluble.

página 130 SO_2(*g*)

página 133 *a*) −3, *b*) +5

página 136 *a*) Sí, el níquel está abajo del zinc en la serie de actividad, así que el Ni^{2+}(*ac*) oxidará al Zn(*s*) para formar Ni(*s*) y Zn^{2+} (*ac*). *b*) Ninguna reacción ocurrirá porque los iones Zn^{2+}(*ac*) ya no pueden oxidarse.

página 139 La segunda disolución es más concentrada, 2.50 *M*, que la primera, la cual tiene una concentración de 1.00 *M*.

página 142 La concentración se reduce a la mitad, 0.25 *M*.

CAPÍTULO 5

página 162 *a*) No. La energía potencial es más baja en la base de la colina. *b*) Una vez que la bicicleta se detiene, su energía cinética es cero, justo como en lo alto de la colina.

página 163 Sistema abierto. Los humanos intercambian materia y energía con sus entornos.

página 167 Endotérmico.

página 169 El balance (del estado actual) no depende de las maneras de transferir el dinero a la cuenta o de los gastos particulares realizados para retirar el dinero de la cuenta; solo depende del total neto de todas las transacciones.

página 169 Como E, P y V son funciones de estado que no dependen de la trayectoria, entonces $H = E + PV$ también debe ser una función de estado.

página 170 No. Si ΔV es cero, entonces la expresión $w = -P\Delta V$ también es cero.

página 171 Un termómetro para medir los cambios de temperatura.

página 173 No. Solo está involucrada la mitad de la materia, de manera que el valor de ΔH sería $\frac{1}{2}(-483.6 \text{ kJ}) = -241.8$ kJ.

página 176 Hg(l). Al reacomodar la ecuación 5.22 se obtiene $\Delta T = \dfrac{q}{C_s \times m}$. Cuando q y m son constantes para una serie de sustancias, entonces $\Delta T = \dfrac{\text{constante}}{C_s}$. Por lo tanto, el elemento con la menor C_s en la tabla 5.2 tiene el mayor ΔT, Hg(l).

página 181 *a*) Cambia el signo de ΔH. *b*) Se duplica la magnitud de ΔH.

página 184 No. $O_3(g)$ no es la forma más estable de oxígeno a 25 °C, 1 atm [$O_2(g)$], así que ΔH_f° no necesariamente es cero para el $O_3(g)$. En el apéndice C se observa que es 142.3 kJ/mol.

página 189 Grasas, porque de los tres, estas tienen el valor más alto como combustible.

página 191 La combustión del $H_2(g)$ solo produce $H_2O(g)$. No se producen $CO_2(g)$ ni otros gases que pudieran contribuir al cambio climático.

CAPÍTULO 6

página 210 No. La luz visible y los rayos X son formas de radiación electromagnética. Así que ambos viajan a la velocidad de la luz, *c*. Su habilidad distintiva para penetrar la piel se debe a su diferente energía, lo cual se analizará en la próxima sección.

página 211 $E = h\nu = (6.63 \times 10^{-34} \text{ J-s})(5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}) = 3 \times 10^{-30}$ J; esta radiación no puede generar una ráfaga de 5×10^{-36} J, ya que solo produce energía en múltiplos de 3×10^{-30} J.

página 212 Ultravioleta. La figura 6.4 indica que un fotón en la región ultravioleta del espectro electromagnético tiene una frecuencia más alta y, por lo tanto, una mayor energía en comparación con un fotón en la región infrarroja.

página 214 De acuerdo con el tercer postulado, solo fotones de ciertas frecuencias permitidas pueden absorberse o emitirse conforme el electrón cambia su estado energético.

página 215 Absorbe, porque se mueve de un estado de baja energía ($n = 3$) a uno de alta energía ($n = 7$).

página 217 Sí, todos los objetos en movimiento producen ondas de materia, pero las longitudes de onda asociadas con objetos macroscópicos, como una pelota de béisbol, son bastante pequeñas y no es posible observarlas.

página 219 Las partículas subatómicas tienen un tamaño diminuto y poseen una masa ínfima. El término $h/4\pi$, en el principio de incertidumbre, es un número muy pequeño que solo se vuelve importante al considerar objetos extremadamente pequeños, como los electrones.

página 220 Bohr propuso que el electrón en el átomo de hidrógeno se mueve en una órbita circular bien definida alrededor del núcleo (una órbita). En el modelo mecánico-cuántico, no se realiza esfuerzo alguno para describir el movimiento del electrón. Un orbital es una función de onda relacionada con la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier punto del espacio.

página 221 En el átomo de hidrógeno, la energía de un electrón es proporcional a $-1/n^2$, como se vio en la ecuación 6.5. La diferencia entre $-1/(2)^2$ y $-1/(1)^2$ es mucho mayor que la diferencia entre $-1/(3)^2$ y $-1/(2)^2$.

página 226 *a*) Existen un orbital 3*s*, tres orbitales 3*p* y diez orbitales 3*d*, para un total de 14 orbitales. *b*) $3s < 3p < 3d$.

página 232 El orbital 6*s*, el cual comienza a mantener electrones en el elemento 55, Cs.

página 237 No es posible obtener alguna conclusión. Cada uno de los tres elementos tiene distinta configuración electrónica de valencia para las subcapas (n-1)d y ns: para el Ni, $3d^8 4s^2$; para el Pd, $4d^{10}$; y para el Pt, $5d^9 6s^1$.

CAPÍTULO 7

página 251 El número atómico se determina por el número de protones en el núcleo, pero la masa atómica se determina por el número de protones y de neutrones en el núcleo (los electrones son muy ligeros). Co/Ni, Cu/Zn y Te/I son otros pares de elementos cuyo orden sería distinto si se acomodaran por masas atómicas, y no por números atómicos.

página 254 El electrón 2*p* en un átomo de Ne experimentaría una mayor Z_{ef} que el electrón 3*s* en el Na, debido a un mejor apantallamiento de todos los electrones 2*s* y 2*p* para el electrón 3*s* del Na.

página 256 Estas tendencias trabajan una contra la otra: una Z_{ef} creciente implicaría que los electrones de valencia se aglomeran para hacer más pequeño al átomo, mientras que un tamaño orbital "creciente" implicaría que el tamaño atómico también se incrementaría. Es mayor el efecto del tamaño orbital: en general, se incrementa el tamaño atómico al descender por una columna de la tabla periódica.

página 259 Es más difícil eliminar otro electrón del Na^+, de manera que el proceso de la ecuación 7.3 requeriría más energía y, en consecuencia, luz de longitud de onda más corta (véase las secciones 6.1 y 6.2).

página 260 La Z_{ef} se incrementa al ir del boro al carbono, así que se esperaría que la primera energía de ionización fuera mayor para el carbono. Por lo tanto, I_2 para C es aún más grande.

página 262 Las mismas.

página 264 Los números son iguales; los signos son opuestos.

página 265 El creciente carácter metálico está correlacionado con la decreciente energía de ionización.

página 268 Es bajo el punto de fusión, así que se esperaría un compuesto molecular en lugar de uno iónico. Es más probable el PCl_3 que el $ScCl_3$.

página 270 Su baja energía de ionización.

página 272 En el ambiente ácido estomacal, el carbonato puede reaccionar para dar ácido carbónico, el cual se descompone en agua y dióxido de carbono gaseoso.

página 274 La mayor longitud de onda de luz visible es cercana a 750 nm (sección 6.1). Puede suponerse que esto corresponde a la más baja energía de luz (porque $E = hc/\lambda$) necesaria para romper los enlaces en el peróxido de hidrógeno. Si se emplea 750 nm para λ, se puede calcular la energía para romper un enlace OO en una molécula de peróxido de hidrógeno, en joules. Si se multiplica por el número de Avogadro, es posible determinar cuántos joules se necesitaría para romper un mol de enlaces OO en el peróxido de hidrógeno (el cual es el número normalmente reportado).

página 275 Todos los halógenos también tienen configuraciones electrónicas en el estado base que son ns^2np^5; compartir un electrón solamente con otro átomo forma compuestos estables.

página 276 Puede estimarse el radio en 1.5 Å, y la primera energía de ionización en 900 kJ/mol. En efecto, su radio de enlace es claramente 1.5 Å, y la energía de ionización experimental es 920 kJ/mol.

CAPÍTULO 8

página 290 No. El Cl tiene siete electrones de valencia. El primer símbolo y el segundo de Lewis son correctos: ambos muestran siete electrones de valencia, y no importa cuál de los cuatro lados tiene el electrón individual. El tercer símbolo solo muestra cinco electrones y es incorrecto.

página 292 El CaF_2 es un compuesto iónico que consiste en iones Ca^{2+} y F^-. Cuando el Ca y el F_2 reaccionan para formar CaF_2, cada átomo de Ca pierde dos electrones para formar un ion Ca^{2+}, y cada átomo de flúor en F_2 toma un electrón, formando dos iones F^-. Así, puede decirse que cada átomo de Ca transfiere un electrón a cada uno de los dos átomos de flúor.

página 292 No. La figura 7.9 muestra que el metal alcalino con la primera energía de ionización más pequeña es Cs, con un valor de +376 kJ/mol. La figura 7.11 indica que el halógeno con la mayor afinidad electrónica es Cl con un valor de −349 kJ/mol. La suma de las dos energías da una energía positiva (endotérmica). Por lo tanto, todas las otras combinaciones de metales alcalinos con halógenos también tendrán valores positivos.

página 296 Rodio, Rh.

página 297 Más débil. En el H_2 y en el ${H_2}^+$, los dos átomos se mantienen juntos principalmente por las atracciones electrostáticas entre los núcleos y los electrones concentrados entre ellos. El ${H_2}^+$ solo tiene un electrón entre los núcleos, mientras que el H_2 tiene dos, y esto hace que sea más fuerte el enlace H—H en el H_2.

página 298 Triple enlace. El CO_2 tiene dos enlaces dobles C—O. El enlace C—O en el monóxido de carbono es más corto; entonces, muy probablemente, es un enlace triple.

página 299 La afinidad electrónica mide la energía liberada cuando un átomo aislado gana un electrón para formar un 1−ion. La electronegatividad mide la capacidad del átomo para preservar sus propios electrones y atraer electrones de otros átomos en compuestos.

página 300 Covalente polar. La diferencia en electronegatividad entre S y O es $3.5 - 2.5 = 1.0$. Con base en los ejemplos de F_2, HF y LiF, la diferencia en electronegatividad es suficientemente grande para introducir alguna polaridad al enlace, pero no lo suficiente para originar una completa transferencia electrónica de un átomo a otro.

página 302 IF. La diferencia en electronegatividad entre I y F es mayor que entre Cl y F; entonces, la magnitud de Q debería ser mayor para IF. Además, como el I tiene un mayor radio atómico que el Cl, la longitud de enlace en IF es mayor que en ClF. Así, Q y r son mayores para IF y, por lo tanto, $\mu = Qr$ será mayor para IF.

página 303 Momentos dipolares menores para C—H. La magnitud de Q debería ser similar para los enlaces C—H y H—I porque la diferencia en electronegatividad para cada enlace es 0.4. La longitud de enlace de C—H es 1.1 Å y la longitud de enlace de H—I es 1.6 Å. Por lo tanto, $\mu = Qr$ será mayor para H—I porque tiene un enlace más largo (r más grande).

página 304 OsO_4. Los datos indican que la sustancia amarilla es una especie molecular con bajos puntos de fusión y de ebullición. El Os en OsO_4 tiene un número de oxidación de +3. En la sección 8.4, aprendimos que un compuesto con un metal en un alto estado de oxidación debería mostrar un elevado grado de covalencia y, precisamente, OsO_4 encaja en esta situación.

página 308 Probablemente existe una mejor elección de la estructura de Lewis que la seleccionada. Como las cargas formales deben sumar 0 y la carga formal sobre el átomo de F es +1, entonces debe ser un átomo que tiene una carga formal de −1. F es el elemento más electronegativo, así que no se espera que lleve una carga formal positiva.

página 310 Sí. Hay dos estructuras de resonancia para el ozono y cada una contribuye equitativamente a la descripción global de la molécula. Por lo tanto, cada enlace es un promedio de un enlace individual y un enlace doble, el cual es "un enlace y medio".

página 310 Como enlaces "uno y un tercio". Existen tres estructuras de resonancia, y cada uno de los tres enlaces N—O es sencillo en dos de esas estructuras y doble en la tercera. Cada enlace en el ion real es un promedio de estos: $(1 + 1 + 2)/3 = 1\frac{1}{3}$.

página 312 No tendrá estructuras de resonancia múltiples. No se pueden "mover" los enlaces dobles, como se hizo en el benceno, porque las posiciones de los átomos de hidrógeno dictan específicas posiciones para los enlaces dobles. No es posible escribir otras estructuras de Lewis razonables para la molécula.

página 312 Aquí se muestra la carga formal de cada átomo:

$$\ddot{N}=\ddot{O} \qquad \ddot{N}=\ddot{O}$$

C.F.	0	0	−1	+1

La primera estructura muestra a cada átomo con una carga formal cero y, por lo tanto, tiene una estructura de Lewis dominante. La segunda exhibe una carga formal positiva para un átomo de oxígeno, el cual es un átomo altamente electronegativo, y esta no es una situación favorable.

página 315 La atomización del etano produce $2C(g) + 6H(g)$. En este proceso se rompen seis enlaces C—H y un enlace C—C. Puede emplearse $6D$(C—H) para estimar la cantidad de entalpía necesaria para romper los seis enlaces C—H. La diferencia entre ese número y la entalpía de ionización es una estimación de la entalpía del enlace C—C, D(C—C).

página 315 H_2O_2. De acuerdo con la tabla 8.4, la entalpía del enlace individual O—O en el H_2O_2 (146 kJ/mol) es mucho más baja que en el enlace O═O en el O_2 (495 kJ/mol). Se espera que el enlace más débil en el H_2O_2 sea más reactivo que el enlace en el O_2.

CAPÍTULO 9

página 334 Octaédrico. Eliminando dos átomos que son opuestos entre sí se obtiene una geometría plana cuadrada.

página 335 La molécula no sigue la regla del octeto porque tiene diez electrones alrededor del átomo central A. Existen cuatro dominios electrónicos alrededor de A: dos enlaces individuales, un enlace doble y un par no ligado.

página 336 Cada uno de los tres representa un dominio electrónico individual en el modelo RPECV.

página 339 Sí. Con base en una estructura de resonancia, se podría esperar el dominio electrónico debido al "empuje" del enlace doble sobre los dominios resultantes de los enlaces individuales, implicando ángulos ligeramente distintos a 120°. Sin embargo, debe recordarse que hay otras dos estructuras de resonancia equivalentes; cada uno de los tres átomos de O tiene un enlace doble con N en una de las tres estructuras de resonancia (sección 8.6). Debido a la resonancia, los tres átomos de O son equivalentes, y experimentarán la misma cantidad de repulsión, lo cual conduce a ángulos de enlace iguales a 120°.

página 339 Se prefiere un arreglo tetraédrico de dominios electrónicos porque los ángulos de enlace son 109.5° comparados con los ángulos de enlace de 90° en el arreglo cuadrado plano de dominios electrónicos. Los mayores ángulos de enlace dan por resultado menores repulsiones entre los dominios electrónicos y una estructura más estable.

página 343 Sí. Los dipolos de enlace C—O y C—S se oponen exactamente entre sí, como en el CO_2, pero como O y S tienen distintas electronegatividades, las magnitudes de los dipolos de enlace no se cancelarán entre sí y la molécula OCS tiene un momento dipolar no nulo.

página 348 Ambos orbitales p son perpendiculares a los ejes del enlace Be—F.

página 348 (abajo) El orbital p sin hibridar se orienta en forma perpendicular al plano definido por los tres híbridos sp^2 (arreglo de lóbulos trigonal plano) con un lóbulo en cada lado del plano.

página 353 La molécula no debería ser lineal. Como hay tres domi-nios electrónicos alrededor de cada átomo de N, se espera hibridación sp^2 y ángulos de H—N—N de aproximadamente 120°. Se espera que la molécula sea plana; los orbitales $2p$ sin hibridar sobre los átomos de N pueden formar un enlace π solo si los cuatro átomos están en el

mismo plano. Puede notarse que existen dos maneras de arreglar los átomos de H: ambos pueden estar en el mismo lado del enlace N═N o en lados opuestos del enlace N═N.

página 358 La componente del enlace σ está formada mediante orbitales *sp* híbridos.

página 360 La molécula se vendría abajo. Con un electrón en el enlace OM y uno en el antienlace OM, no existe estabilización neta de los electrones con respecto a los dos átomos de H separados.

página 362 Sí. En el Be_2^+ habría dos electrones en el σ_{2s} OM, pero solo un electrón en el $\sigma_{2s}^\star$ OM; por lo tanto, se predice que el ion tiene un enlace del orden de $\frac{1}{2}$. Debería existir (y así ocurre).

página 366 No. Si el σ_{2p} OM fuera más bajo en energía que el π_{2p} OMs, se esperaría que el σ_{2p} OM mantuviera dos electrones y el π_{2p} OMs mantuviera un electrón cada uno, con el mismo espín. Por lo tanto, la molécula sería paramagnética.

CAPÍTULO 10

página 384 Pequeñas.

página 385 1470 lb

página 389 Se reduciría a la mitad.

página 390 No, se debe convertir T a kelvin para así efectuar el cálculo adecuado.

página 392 Número de Avogadro, 6.022×10^{23}.

página 396 Menos denso.

página 399 La presión debida al N_2 sería la misma, pero se incrementaría la presión total.

página 404 HCl (el más lento) < O_2 < H_2 (el más rápido)

página 406 3/2

página 409 *a*) Disminuye, *b*) No hay cambio.

página 410 *b*) 100 K y 5 atm.

página 411 Tienen atracciones intermoleculares entre sí, y ocupan espacio.

CAPÍTULO 11

página 430 $CH_4 < CCl_4 < CBr_4$. Como las tres moléculas son no polares, la magnitud de las fuerzas de dispersión determina los puntos de ebullición relativos. La polarizabilidad se incrementa con la finalidad de aumentar el tamaño y la masa moleculares, $CH_4 < CCl_4 < CBr_4$; así que las fuerzas de dispersión y los puntos de ebullición aumentan en el mismo orden.

página 434 $Ca(NO_3)$ en agua, porque el nitrato de calcio es un electrolito fuerte que forma iones, y el agua es una molécula polar con un momento dipolar. Las fuerzas ion-dipolo no pueden estar presentes en una mezcla CH_3OH/H_2O porque el CH_3OH no forma iones.

página 438 *a*) La viscosidad y la tensión superficial decrecen al aumentar la temperatura debido al creciente movimiento molecular. *b*) Ambas propiedades aumentan conforme se incrementan las magnitudes de las fuerzas intermoleculares.

página 440 Fusión, endotérmico.

página 443 CCl_4. Ambos compuestos son no polares; por lo tanto, solo existen fuerzas de dispersión entre las moléculas. Las fuerzas de dispersión son más intensas para el más largo, más pesado CBr_4, así que este tiene una menor presión de vapor que el CCl_4. La sustancia con la mayor presión de vapor a una temperatura dada es más volátil.

CAPÍTULO 12

página 466 Tetragonal. Existen dos redes tridimensionales que tienen una base cuadrada con un tercer vector perpendicular a la base, tetragonal y cúbica, pero en una red cúbica los vectores de la red *a*, *b* y *c* son de la misma longitud.

página 473 La eficiencia del empacado disminuye conforme decrece el número de los vecinos más cercanos. Las estructuras con la más alta eficiencia de empacado, hexagonal y cúbico, tienen átomos con un número de coordinación de 12. El empacado cúbico centrado en el cuerpo, donde el número de coordinación es 8, tiene una más baja eficiencia de empacado y el cúbico primitivo, donde el número de coordinación es 6, continúa teniendo una muy baja eficiencia de empacado.

página 474 Intersticial porque el boro es un pequeño átomo no metálico que puede encajar en los espacios vacíos entre los átomos más grandes de paladio.

página 481 *a*) Oro, Au. El tungsteno, *W*, está cerca de la mitad de la serie de metales de transición donde las bandas, originadas de los orbitales *d* y del orbital *s*, están semiocupadas. Esta cuenta electrónica debería llenar los orbitales de enlace y dejar casi vacíos los orbitales de antienlace. *b*) Como ambos elementos tienen números similares de electrones en los orbitales de enlace, pero el tungsteno tiene muy pocos electrones en los orbitales de antienlace, entonces tendrá un punto de ebullición más alto.

página 482 No. En un cristal los puntos de red deben ser idénticos. Por lo tanto, si un átomo está en lo alto de un punto de red, entonces el mismo tipo de átomo debe estar sobre todos los puntos de red. En un compuesto iónico existen al menos dos diferentes tipos de átomos y solo uno puede estar sobre los puntos de red.

página 484 Cuatro. La fórmula empírica del óxido de potasio es K_2O. Al reacomodar la ecuación 12.1 se puede determinar el número de coordinación del potasio y resulta ser el número de coordinación del anión x (número de aniones por unidad fórmula/número de cationes por unidad fórmula) $= 8(1/2) = 4$.

página 494 Un polímero de condensación. La presencia de ambos grupos —COOH y —NH_2 permiten que las moléculas reaccionen entre sí formando enlaces y rompiendo el H_2O.

página 495 Conforme se incrementa el acetato de vinilo ocurren más ramificaciones de cadenas laterales, lo cual inhibe la formación de regiones cristalinas y, en consecuencia, disminuye el punto de fusión.

página 498 No. Los fotones emitidos tienen energías que son similares en energía al salto de banda del semiconductor. Si se reduce el tamaño de los cristales en el intervalo de los nanómetros, se incrementará la energía de la brecha. Sin embargo, como la luz de 340 nm cae en la región UV del espectro electromagnético, entonces el aumento de la energía de la brecha solo trasladará la luz más profundamente en la UV.

CAPÍTULO 13

página 514 Energía (o entalpía) y entropía.

página 515 Debe superarse la energía de red del NaCl(*s*) para separar los iones Na^+ y Cl^-, y dispersarlos en un disolvente. El C_6H_{14} es no polar. Las interacciones entre los iones y las moléculas no polares tienden a ser muy débiles. Así, la energía requerida para separar los iones en NaCl no se recupera en la forma de interacciones ion-C_6H_{14}.

página 517 *a*) Separar entre sí a las moléculas del disolvente requiere energía y, por lo tanto, es endotérmica. *b*) La formación de las interacciones soluto-disolvente es exotérmica.

página 519 El soluto adicionado aporta un molde para que el sólido empiece a cristalizar a partir de la disolución, y el exceso de soluto disuelto abandona la disolución dejándola saturada.

página 522 La solubilidad en agua sería considerablemente más baja porque no habría más hidrógeno ligado con el agua, lo cual promueve la solubilidad.

página 526 Los gases disueltos se hacen menos solubles al aumentar la temperatura, y abandonan la disolución formando burbujas por debajo del punto de ebullición del agua.

página 526 230 ppm (1 ppm es 1 parte en 10^6); 2.30×10^5 ppb (1 ppb es 1 parte en 10^9).

página 528 Para disoluciones acuosas diluidas, la molalidad será casi igual a la molaridad. La molalidad es el número de moles de soluto por kilogramo de disolvente, mientras que la molaridad es el número de moles de soluto por litro de disolución. Como la disolución se diluye, la masa del disolvente es esencialmente igual a la masa de la disolución. Aún más, una disolución acuosa diluida tendrá una densidad de 1.0 kg/L. Así, el número de litros de disolución y el número de kilogramos de disolvente serán esencialmente iguales.

página 531 La disminución de la presión de vapor depende de la concentración de soluto total (ecuación 13.11). Un mol de NaCl (un electrolito fuerte) proporciona 2 moles de partículas (1 mol de Na^+ y 1 mol de Cl), mientras que un mol de (un no electrolito) solo aporta 1 mol de partículas.

página 534 No necesariamente; si el soluto es un electrolito fuerte o débil, podría tener una molalidad más baja y seguir causando un incremento de 0.51 °C. La molalidad total de todas las partículas en la disolución es 1 m.

página 537 La disolución 0.20 m es hipotónica con respecto a la disolución 0.5 m. (Una disolución hipotónica tendrá una menor concentración y, por lo tanto, una menor presión osmótica).

página 539 Tendrían la misma presión osmótica porque tienen la misma concentración de partículas. (Ambos son electrolitos fuertes que son 0.20 *M* en iones totales).

página 543 Las gotas más pequeñas llevan cargas negativas debido a los iones estearato inmersos y se repelen entre sí.

CAPÍTULO 14

página 559 Se incrementará la velocidad.

página 562 La velocidad promedio es para un intervalo de tiempo largo; la velocidad instantánea es para un "instante" en el tiempo. Sí, pueden tener el mismo valor numérico, especialmente si una gráfica de concentración contra tiempo es lineal.

página 565 (arriba) La velocidad de la reacción es lo que se mide conforme una reacción procede (el cambio de la concentración en el tiempo para uno o más de los componentes en la mezcla). La velocidad de reacción siempre tiene unidades de concentración por tiempo, generalmente *M*/s. Una constante de velocidad es lo que se calcula a partir de los datos de la velocidad de reacción y su magnitud es proporcional a la velocidad de reacción, pero sus unidades dependen del orden de la reacción. La ley de velocidad de una reacción es una ecuación que relaciona la velocidad de reacción con la constante de velocidad: velocidad $= k[A]^m[B]^n$, para los componentes A y B en la reacción.

página 565 No. La velocidad siempre es cambio en la concentración por tiempo; la constante de velocidad tiene unidades que dependen de la forma de la ley de velocidad.

página 566 *a*) La reacción es de segundo orden en NO, de primer orden en H_2, y de tercer orden global. *b*) No. Al duplicarse la concentración de H_2 simplemente se duplicará la velocidad.

página 567 No ocurrirá ninguna reacción.

página 573 1.25 g

página 575 Se incrementará la vida media.

página 578 No, por definición, los estados de transición son inestables.

página 578 La colisión tal vez no ocurrió con suficiente energía para que suceda la reacción, y/o la colisión quizá no sucedió con la adecuada orientación de las moléculas del reactivo para favorecer la formación de producto.

página 581 Bimolecular

página 585 La mayoría de las reacciones ocurren en etapas elementales; la ley de velocidad está determinada por las etapas elementales, no por su suma (la cual es la ecuación balanceada global).

página 587 Es muy baja la probabilidad de que las tres moléculas colisionen entre sí de forma adecuada para reaccionar.

página 590 Bajando la energía de activación para la reacción o incrementando el factor de frecuencia.

página 591 Un catalizador homogéneo será más difícil de separar de la mezcla de reacción que uno heterogéneo.

página 593 La gente dice esto, pero debe tenerse cautela. Una reacción catalizada enzimáticamente tendrá una energía de transición de estado más baja que la reacción no catalizada, pero la naturaleza del estado de transición es probablemente distinta con respecto a la versión no catalizada.

CAPÍTULO 15

página 614 *a*) Las velocidades de las reacciones directa e inversa. *b*) Mayor que 1.

página 614 Cuando ya no cambian las concentraciones de los reactivos y de los productos.

página 617 No depende de las concentraciones iniciales.

página 617 Las unidades de moles/L se emplean para calcular K_c; para determinar K_p se utilizan unidades de presión parcial.

página 618 0.00140

página 621 Está cortado en cubos.

página 623 $K_p = P_{H_2O}$

página 625 $K_c = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$

página 633 *a*) Se desplaza hacia la derecha. *b*) Se desplaza hacia la izquierda.

página 633 (en el fondo) Se desplazará hacia la izquierda, el lado con un mayor número de moles de gas.

página 636 Conforme la temperatura se incrementa, una mayor fracción de moléculas en la fase líquida tienen suficiente energía para superar sus atracciones intermoleculares y pasan al vapor; el proceso de evaporación es endotérmico.

página 638 No

CAPÍTULO 16

página 652 El ion H^+ para ácidos y el ion OH^- para bases.

página 654 CH_3NH_2 es la base porque acepta un H^+ del H_2S conforme la reacción procede de izquierda a derecha en la ecuación.

página 657 Como la base conjugada de un ácido fuerte, se clasificaría al ClO_4^- como con escasa basicidad.

página 661 El pH se define como $-\log[H^+]$. Esta cantidad será negativa si la concentración de H^+ excede 1 *M*, lo cual es posible. Tal solución sería altamente ácida.

página 662 $pH = 14.00 - 3.00 = 11.00$. Esta solución es básica porque $pH > 7.0$.

página 665 NaOH y $Ba(OH)_2$ son hidróxidos solubles. Por lo tanto, las concentraciones de hidróxido serán de 0.001 *M* para el NaOH y de 0.002 *M* para el $Ba(OH)_2$. La disolución de $Ba(OH)_2$ tiene una más alta $[OH^-]$, entonces es más básica y tiene un mayor pH.

página 666 Puesto que CH_3^- es la base conjugada de una sustancia que tiene acidez despreciable, entonces el CH_3^- debe ser una base fuerte. Bases más fuertes que OH^- extraen el H^+ a partir de las moléculas de agua:

$$CH_3^- + H_2O \longrightarrow CH_4 + OH^-.$$

página 668 Oxígeno

página 671 Como por lo general los ácidos débiles experimentan muy poca ionización, entonces con frecuencia es menor que 1%. Es normal hacer esta suposición y después comprobar su validez con base en la concentración de la base conjugada formada en el cálculo. Si es $\leq 5\%$ de la concentración inicial del ácido débil, en general puede emplearse esta suposición. En caso contrario, debe realizarse un cálculo exacto.

página 674 Esta es la constante de disociación del ácido para la pérdida de los protones tercero y final del H_3PO_4, correspondiente al equilibrio $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$.

página 680 El valor de pK_a es –log $K_a = -\log(6.8 \times 10^{-4}) = 3.17$. El valor de p$K_b$ es $14.00 - \text{p}K_a = 14.00 - 3.17 = 10.83$.

página 682 El nitrato es la base conjugada del ácido nítrico, HNO_3. La base conjugada de un ácido fuerte no actúa como base, así que los iones NO_3^- no afectarán el pH. El carbonato es la base conjugada del carbonato de hidrógeno, HCO_3^-, el cual es un ácido débil. La base conjugada de un ácido débil actúa como una base débil, de manera que los iones CO_3^{2-} incrementarán el pH.

página 686 La creciente acidez al descender en un grupo se debe principalmente a la decreciente intensidad del enlace H—X. La tendencia a lo largo de un periodo se debe principalmente a la creciente electronegatividad de X, lo cual debilita el enlace H—X.

página 687 $HBrO_3$. Para un oxiácido, la acidez se incrementa conforme aumenta la electronegatividad del ion central, lo cual haría que el $HBrO_2$ fuera más ácido que el HIO_2. La acidez también aumenta conforme se incrementa el número de enlaces de oxígeno al átomo central, lo cual haría que el $HBrO_3$ fuera más ácido que el $HBrO_2$. Al combinar estas dos relaciones se pueden colocar los ácidos en orden creciente de la constante de disociación ácida, $HIO_2 < HBrO_2 < HBrO_3$.

página 689 El grupo carboxilo, —COOH

página 690 Debe tener un par de electrones no compartido que sí pueda serlo con otro átomo.

CAPÍTULO 17

página 707 (arriba) El ion Cl^- es el único ion espectador. El pH se determina por el equilibrio $NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(ac) + NH_4^+(ac)$.

página 707 (abajo) HNO_3 y NO_3^-. Para formar un amortiguador se necesitan concentraciones comparables de un ácido débil y su base conjugada. El HNO_3 y el NO_3^- no formarán un amortiguador porque el HNO_3 es un ácido fuerte y el ion NO_3^- es solo un ion espectador.

página 708 *a*) El OH^- del NaOH (una base fuerte) reacciona con el ácido miembro del amortiguador (CH_3COOH), abstrayendo un protón. Así, [CH_3COOH] disminuye y [CH_3COO^-] aumenta. *b*) El H^+ del HCl (un ácido fuerte) reacciona con el miembro base del amortiguador [CH_3COOH^-]. De esta forma, [CH_3COO^-] disminuye y [CH_3COOH] aumenta.

página 711 Un amortiguador será más resistente a los cambios en pH cuando las concentraciones del ácido débil y de su base conjugada sean iguales. Cuando ambas son exactamente iguales, la ecuación de Henderson-Hasselbach expresa que el pH del amortiguador será igual al pK_a del ácido débil. Los valores de pK_a del ácido nitroso y del ácido hipocloroso son 3.35 y 7.52, respectivamente. Así, el HClO sería más conveniente para una disolución amortiguadora con pH = 7.0. Para elaborar un amortiguador también se necesitaría una sal que contenga ClO^-, como NaClO.

página 716 pH = 7. La neutralización de una base fuerte con un ácido fuerte da una disolución salina en el punto de equivalencia. La sal contiene iones que no alteran el pH del agua.

página 721 La siguiente curva de titulación muestra la titulación de 25 mL de Na_2CO_3 con HCl, ambos con concentraciones 0.1 *M*. La reacción global entre los dos es

$$Na_2CO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow 2\,NaCl(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

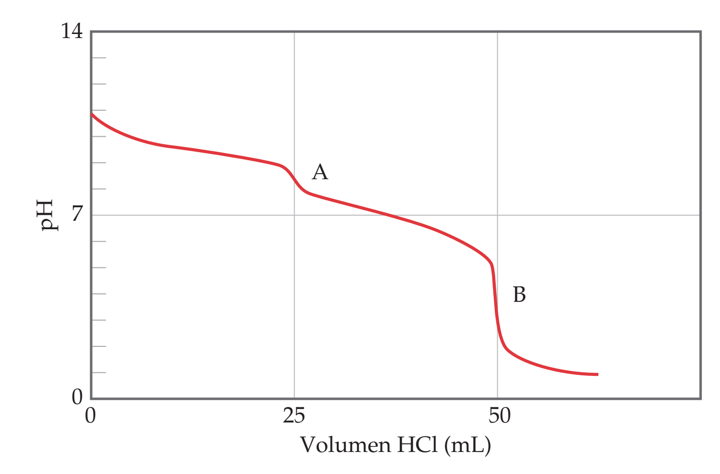
El pH inicial (carbonato de sodio en agua sola) es de cerca de 11, ya que el CO_3^{2-} es una base débil en agua. La gráfica muestra dos puntos de equivalencia, **A** y **B**. El primer punto, **A**, se alcanza en un pH de aproximadamente 9:

$$Na_2CO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + NaHCO_3(ac)$$

El HCO_3^- es débilmente básico en agua y es una base más débil que el ion carbonato. El segundo punto, **B**, se logra en un pH cercano a 4:

$$NaHCO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

El H_2CO_3, un ácido débil, se forma y se descompone en dióxido de carbono y agua.



página 722 La porción casi vertical de la curva de titulación en el punto de equivalencia es más pequeña para una titulación ácido débil-base fuerte; como resultado, muy pocos indicadores experimentan un cambio de color dentro de este estrecho intervalo.

página 724 AgCl. Como los tres compuestos producen el mismo número de iones, sus estabilidades relativas corresponden directamente a los valores de K_{ps}, siendo más soluble el compuesto con la mayor K_{ps}.

página 734 Las sustancias anfotéricas son insolubles en agua, pero se disuelven en la presencia de suficiente ácido o base. Las sustancias anfotéricas pueden donar y aceptar protones.

página 738 La disolución debe contener uno o más de los cationes en el grupo 1 del esquema de análisis cualitativo, Ag^+, Pb^{2+} o Hg_2^{2+}.

CAPÍTULO 18

página 754 La fotoionización es un proceso en el cual la molécula se rompe en iones al ser iluminada con luz; la fotodisociación es un proceso en el cual las moléculas se rompen al ser iluminadas con luz, pero los productos no tienen carga.

página 755 Porque esas moléculas no absorben luz a tales longitudes de onda.

página 757 Sí, Cl no es un producto ni un reactivo en la reacción global, y su presencia no aumenta la velocidad de reacción.

página 760 El SO_2 en la atmósfera reacciona con oxígeno para formar SO_3. El SO_3 en la atmósfera reacciona con agua en la atmósfera para formar H_2SO_4, ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico se disuelve en gotas de agua que caen a la Tierra, causando la “lluvia ácida” que tiene un pH cercano a 4.

página 761 El NO_2 se fotodisocia en NO y O; los átomos de O reaccionan con O_2 en la atmósfera para formar ozono, que es el principal ingrediente del esmog fotoquímico.

página 763 Mayor humedad significa que existe más agua en el aire. El agua absorbe luz infrarroja, que se experimenta como calor. Después de la puesta del sol, el suelo que se calentó durante el día irradia calor. En lugares con elevada humedad, esta energía es absorbida en parte por el agua y otra porción se irradia de regreso a la Tierra, lo que da por resultado temperaturas más altas comparadas con lugares de menor humedad.

página 764 Es necesario estar por debajo del punto crítico del agua. Por lo tanto, para sublimar el agua se requiere una presión por debajo de 0.006 atm. Un amplio intervalo de temperaturas funcionará

para lograr la sublimación a esta presión; las más relevantes ambientalmente son de −50 °C a 100 °C.

página 768 Los contaminantes son capaces de oxidarse (directamente por reacción con oxígeno disuelto o indirectamente por la acción de organismos como bacterias).

página 772 Con un catalizador, la reacción siempre es más rápida, y se necesita menos energía para que ocurra. Además, con un catalizador, la reacción puede suceder fácilmente a baja temperatura, lo que permite ahorrar energía.

página 773 La quema de combustibles fósiles agrega CO_2 a la atmósfera más intensamente que cualquier uso supercrítico de CO_2. Comparado con otros disolventes (orgánicos halogenados), el CO_2 supercrítico es mucho menos tóxico para la vida. Por lo tanto, actualmente, emplear CO_2 como disolvente o como reactivo en procesos industriales es una elección razonable para la sustentabilidad ambiental.

página 774 Utilice temperatura ambiente y presión ambiente; si es posible aplique agua como disolvente; también, si le es posible, use O_2 como agente oxidante en lugar de peróxido de hidrógeno.

página 775 *sp* antes de la reacción; sp^2 después de la reacción.

CAPÍTULO 19

página 787 No, los procesos no espontáneos pueden ocurrir siempre y cuando reciban alguna continua asistencia externa. Ejemplos de procesos no espontáneos, con cuales hay familiaridad, son construir una pared de ladrillos y la electrólisis de agua para formar gas hidrógeno y gas oxígeno.

página 789 No. El hecho de que el sistema se restaure a su condición original no significa que el entorno se haya restaurado a su condición original, así que el proceso no necesariamente es reversible.

página 791 ΔS no depende de q, más bien depende de q_{rev}. A pesar de que hay muchas posibles trayectorias que un sistema puede efectuar entre los estados inicial y final, siempre existe solo una trayectoria isotérmica reversible entre dichos estados. Así, ΔS solo tiene un valor particular sin importar la ruta tomada entre los estados.

página 793 La formación del herrumbre es un proceso espontáneo, entonces ΔS_{univ} debe ser positivo. Por lo tanto, la entropía del entorno se debe incrementar, y ese aumento debe ser mayor que la disminución de entropía del sistema.

página 795 $S = 0$, con base en la ecuación 19.5 y el hecho de que ln $1 = 0$.

página 796 Una molécula puede vibrar (átomos que se mueven unos en relación con otros) y girar, mientras que un átomo individual no puede experimentar esos movimientos.

página 799 Debe ser un cristal perfecto a 0 K (tercera ley de la termodinámica), lo cual significa que solo tiene un microestado accesible.

página 803 $\Delta S_{entorno}$ siempre se incrementa. Para simplificar, suponga que el proceso es isotérmico. El cambio en entropía del entorno en un proceso isotérmico es $\Delta S_{entorno} = \dfrac{-q_{sis}}{T}$. Como la reacción es exotérmica, $-q_{sist}$ es un número positivo. Así, $\Delta S_{entorno}$ es un número positivo y aumenta la entropía del entorno.

página 805 *a*) En cualquier proceso espontáneo, la entropía del universo aumenta. *b*) En cualquier proceso espontáneo a temperatura constante, disminuye la energía libre del sistema.

página 806 Esto indica que el proceso al cual se refiere la cantidad termodinámica ocurrió en condiciones estándar, como se resume en la tabla 19.2.

página 810 Por arriba del punto de ebullición, la vaporización es espontánea, y $\Delta G < 0$. Por lo tanto, $\Delta H - T\Delta S < 0$ y $\Delta H < T\Delta S$.

CAPÍTULO 20

página 829 Al oxígeno se le asigna un número de oxidación de −2. Entonces el nitrógeno debe tener un número de oxidación de +3 para que la suma de los números de oxidación sea igual a −2, la carga del ion.

página 832 No. Los electrones deberían aparecer en las dos semirreacciones, pero eliminándose cuando se sumen las semirreacciones adecuadamente.

página 839 Sí. Una reacción rédox con un potencial celular estándar positivo es espontáneo en condiciones estándar.

página 840 1 atm de presión de $Cl_2(g)$ y una concentración 1 *M* de $Cl^-(ac)$.

página 846 De acuerdo con los datos del apéndice E, se tiene $E^{\circ}_{red} = -0.126\,V$ para $Pb^{2+}(ac) \rightarrow Pb(s)$ y $E^{\circ}_{red} = 0.854\,V$ para $Hg^{2+}(ac) \rightarrow Hg(l)$. Como Pb(*s*) tiene el valor más negativo para E°_{red}, entonces es el agente reductor más fuerte. (Véase la figura 20.12). La comparación también puede hacerse en referencia a la serie de actividad donde Pb también está arriba de Hg, lo que indica que el Pb se oxida más fácilmente que el Hg. Cuanto más fácil resulte oxidar una sustancia, más fuerte será como agente reductor.

página 859 Al, Zn. Ambos son más fáciles de oxidar que el Fe.

CAPÍTULO 21

página 877 El número de masa disminuye en 4.

página 879 Solo el neutrón, porque es la única partícula neutral listada.

página 883 En la figura 21.4 se observa que cada uno de estos cuatro elementos solo tiene un isótopo estable, y de sus números atómicos se nota que cada uno de ellos tiene un número impar de protones. Dada la rareza de isótopos estables con números impares de neutrones y protones, se espera que cada isótopo tenga un número par de neutrones. De sus masas atómicas, se sabe que este es el caso: F (10 neutrones), Na (12 neutrones), Al (14 neutrones) y P (16 neutrones).

página 885 No. Los campos eléctricos y magnéticos solo son efectivos al acelerar partículas cargadas, y un neutrón no está cargado.

página 889 (arriba) El decaimiento radiactivo espontáneo es un proceso unimolecular: A $\rightarrow$ Productos. La ley de velocidad que se ajusta a esta observación es una ley de velocidad cinética de primer orden, velocidad velocidad $= k[A]$. Un proceso cinético de segundo orden tiene velocidad $= k[A]^2$ y la reacción elemental es bimolecular: $A + A \rightarrow$ Productos. Un proceso cinético de orden cero tiene velocidad $= k$, y la velocidad no cambia sino hasta que se consume por completo el reactivo limitante. Las últimas dos leyes de velocidad no se ajustan a un proceso unimolecular.

página 889 (abajo) *a*) Sí; al duplicar la masa se duplicaría la cantidad de radiactividad de la muestra, como se aprecia en la ecuación 21.18. *b*) No; al cambiar la masa no cambiaría la vida media como se muestra en la ecuación 21.20.

página 892 No. La materia absorbe las partículas alfa más fácilmente que los rayos beta o gamma. Los contadores Geiger deben calibrarse a la radiación para cuya detección fueron diseñados.

página 896 (arriba) Los valores en la tabla 21.7 solo reflejan la masa del núcleo, mientras que la masa atómica es la suma de la masa del núcleo y la masa de los electrones. Así, la masa atómica del hierro-56 es $26 \times m_e$ más grande que la masa nuclear.

página 896 (abajo) No. Los núcleos estables que tienen números de masa alrededor de 100 son los núcleos más estables. No podrían formar un núcleo más estable mediante liberación de energía.

página 905 La dosis absorbida es igual a $0.10\,J \times (1\,rad/1 \times 10^{-2}\,J) =$ 10 rad. La dosificación efectiva se calcula multiplicando la dosis absorbida por el factor de efectividad biológica relativa (RBE), el cual es 10 para la radiación alfa. Así, la dosis efectiva es de 100 rem.

CAPÍTULO 22

página 919 (arriba) No.

página 919 No. El N puede formar enlaces triples, pero P no, como tendría que hacerlo para formar P_2.

página 921 H^-, hidruro.

página 923 +1 para todos excepto para el H_2, para el cual el estado de oxidación de H es O.

página 924 No, es el volumen (no su masa) de Pd que puede incrementarse para acomodar hidrógeno.

página 927 0 para Cl_2; -1 para Cl^-; +1 para ClO^-.

página 929 Ambos deberían ser fuertes, puesto que el halógeno central se encuentra en el estado de oxidación +5 para los dos. Es necesario poner atención en los potenciales rédox para ver cuál ion, BrO_3^- o ClO_3^-, tiene el mayor potencial de reducción. El ion con el mayor potencial de reducción es el agente oxidante más fuerte. BrO_3^- es el agente oxidante más fuerte en la base (+1.52 V potencial de reducción estándar en ácido, comparado con +1.47 V para el ClO_3^-).

página 931 La energía estándar para disociar un mol de átomos de oxígeno a partir de un mol de ozono se especificó como 105 kJ. Como es usual, si se supone que un fotón disociará a una molécula, eso significa que la energía del fotón debería ser 105 kJ por mol (de fotones). Empleando el número de Avogadro, se calcula que un fotón tendría 1.744×10^{-19} J de energía. Empleando las ecuaciones del capítulo 6, $c = \lambda\nu$ y $E = h\nu$, se encuentra que un fotón con 1.744×10^{-19} J de energía tendrá una longitud de onda λ de 1140 nm, o 1.14×10^6 m, la cual se localiza en la región infrarroja del espectro.

página 932 HIO_3

página 936 $SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l)$

página 940 *a*) +5 *b*) +3

página 948 $CO_2(g)$

página 949 Sí debe, puesto que el CS_2 es un líquido a temperatura y presión ambientes, y el CO_2 es un gas.

página 952 El elemento es silicio, Si. El sílice es SiO_2. Las siliconas son polímeros que tienen una columna O—Si—O y grupos hidrocarburos sobre el Si.

página 953 +3

CAPÍTULO 23

página 965 Sc es el más grande.

página 967 Se tendría que eliminar el cúmulo de electrones.

página 968 (arriba) Cuanto mayor sea la distancia, más débiles serán las interacciones espín-espín.

página 968 (abajo) Sí, es una interacción ácido-base de Lewis; el ion metal es el ácido de Lewis (receptor de un par de electrones).

página 972 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}(ac) + SCN^-(ac) \longrightarrow [Fe(H_2O)_5SCN]^{2+}(ac) + H_2O(l)$

página 974 ***a***) tetraédrico ***b***) octaédrico

página 976 Bidentado

página 978 Su conjugación (alternando los enlaces CC individuales y dobles)

página 981 No, el amoniaco no puede vincularse al isomerismo, el único átomo que puede coordinar a un metal es el nitrógeno.

página 985 Ambos isómeros tienen las mismas fórmulas químicas y el mismo donador de átomos en los enlaces al ion metal. La diferencia es que el isómero *d* tiene un "giro" de mano derecha y el isómero *l* tiene un giro de "mano izquierda".

página 987 El Co es $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^7$. El Co^{3+} es $1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$. El Co tiene 3 electrones no apareados; el Co^{3+} tiene 4 electrones no apareados, suponiendo que todos los 5 orbitales *d* tienen la misma energía.

página 989 Perdió todos los electrones de valencia Ti; solo permanece el cúmulo de electrones, y es grande la brecha de energía entre los orbitales llenos y vacíos, lo que corresponde a luz en la región ultravioleta, la cual no se percibe con color.

página 991 Bajo espín.

página 992 Los ligandos están en el plano *xy*. El orbital d_{xy} tiene sus lóbulos principalmente en ese plano, así que su energía es más alta que d_{xz} y d_{yz}.

CAPÍTULO 24

página 1007 C═N, porque es un enlace doble polar. Los enlaces C—H y C—C son relativamente no reactivos.

página 1009 Dos enlaces C—H y dos enlaces C—C

página 1010 Los isómeros tienen diferentes propiedades, como se vio en la tabla 24.3.

página 1015 Solo dos de los cuatro posibles sitios de enlace C═C son marcadamente distintos en la cadena lineal de cinco átomos de carbono con un enlace doble.

página 1021

NO_2 NO_2

página 1025

$H_2C—C{=}O$, H_2C, CH_2, CH_2

página 1029 Los cuatro grupos deben ser diferentes entre sí.

página 1033 No. Al romperse, por calentamiento, los enlaces de hidrógeno entre los grupos N—H y O═C en una proteína, se desenreda la estructura helicoidal α y se separa la estructura de la hoja β.

página 1037 La forma α de la cadena C—O—C . El glucógeno sirve como fuente de energía corporal, lo cual significa que a las enzimas del cuerpo les es posible hidrolizar los azúcares. Las enzimas solo trabajan sobre polisacáridos que tienen la cadena α.

CAPÍTULO 1

Figura 1.1 9

Figura 1.4 Vapor (gas)

Figura 1.5 Las moléculas de un compuesto están formadas por más de un tipo de átomos, y las moléculas de un elemento están constituidas de un solo tipo de átomos.

Figura 1.6 La Tierra es rica en silicio y aluminio; el cuerpo humano es rico en carbono e hidrógeno.

Figura 1.7 Son iguales; hay el doble de moléculas de hidrógeno que de oxígeno, y el gas hidrógeno ocupa el doble de volumen que el gas oxígeno.

Figura 1.17 Verdadero

Figura 1.18 1000

Figura 1.23 Los dardos se dispersarían ampliamente (escasa precisión), pero su posición promedio estaría en el centro (buena exactitud).

CAPÍTULO 2

Figura 2.3 Se sabe que los rayos viajan desde el cátodo debido a la manera en que el campo magnético desvía la trayectoria *b*).

Figura 2.4 El haz de electrones se desviaría hacia abajo debido a la repulsión de la placa negativa y a la atracción hacia la placa positiva.

Figura 2.8 Los rayos beta, cuya trayectoria se desvía alejándose de la placa negativa y hacia la placa positiva, consisten en electrones. Como los electrones son mucho menos masivos que las partículas alfa, entonces su movimiento se ve afectado más intensamente por el campo eléctrico.

Figura 2.10 El haz consiste en partículas alfa, las cuales portan una carga de +2.

Figura 2.14 Con base en la tendencia periódica, se espera que los elementos que preceden al gas no reactivo, por ejemplo F, también sean metales no reactivos. Los elementos que encajan en este patrón son H y Cl.

Figura 2.19 El modelo de esferas y barras muestra más claramente las conexiones entre átomos, de manera que es posible ver a qué ángulos los átomos están ligados en la molécula.

Figura 2.20 Los elementos están en los siguientes grupos: Ag^+ es 1B, Zn^{2+} es 2B y Sc^{3+} es 3B. El Sc^{3+} tiene el mismo número de electrones que Ar (elemento 18).

Figura 2.24 Eliminando un átomo de O del ion perbromato resulta el ion bromato, BrO_3^-.

CAPÍTULO 3

Figura 3.3 La fórmula CO_2 representa una molécula con un átomo de C y dos átomos de O, mientras que 2 CO representa a dos moléculas, cada una con un átomo de C y un átomo de O para un total de dos átomos de C y dos átomos de O.

Figura 3.8 Ambas figuras muestran reacciones de combustión en las cuales el combustible es un hidrocarburo (CH_4 en la figura 3.4 y C_3H_8 en la figura 3.8). En ambos casos, los reactivos son el hidrocarburo y el O_2, y los productos son CO_2 y H_2O.

Figura 3.9 Como se muestra, 18.0 g de H_2O = 1 mol H_2O = 6.02 × 10^{23} moléculas de H_2O. Así, 9.00 g de H_20 = 0.500 mol H_2O = 3.01 × 10^{23} moléculas de H_2O.

Figura 3.12 *a*) La masa molar del CH_4, 16.0 g de CH_4/1 mol CH_4. *b*) El número de Avogadro, 1 mol CH_4/6.02 × 10^{23} unidades fórmula de CH_4; en este caso, la unidad fórmula es una molécula.

Figura 3.13 La razón molar se obtiene al dividir la masa molecular entre la masa de la fórmula empírica, ecuación 3.11.

Figura 3.17 Existen 7 moles de O_2, y cada mol de O_2 produce 2 moles de H_2O. Así, se formarían 14 moles de H_2O.

CAPÍTULO 4

Figura 4.3 NaCl(*ac*)

Figura 4.4 K^+ y NO_3^-

Figura 4.9 Se necesitan dos moles de ácido clorhídrico para reaccionar con cada mol de $Mg(OH)_2$.

Figura 4.19 El volumen requerido para alcanzar el punto extremo, si se utilizara $Ba(OH)_2$, sería la mitad del volumen necesario para la titulación con NaOH(*ac*).

CAPÍTULO 5

Figura 5.1 El lanzador transfiere energía a la pelota, que se convierte en energía cinética de la bola. Para una cantidad dada de energía E transferida a la pelota, la ecuación 5.1 indica que la velocidad de la bola es $v = \sqrt{2E/m}$ siendo m la masa de la pelota. La bola de béisbol tiene menor masa que una de bolos, por lo que tendrá mayor velocidad para una cantidad dada de energía transferida.

Figura 5.2 Cuando ella inicia el ascenso a la colina, la energía cinética se convierte en energía potencial y disminuye su velocidad.

Figura 5.3 La energía potencial electrostática de dos partículas con cargas opuestas es negativa (ecuación 5.2). Al acercarse las partículas, la energía potencial electrostática se hace más negativa, es decir, disminuye.

Figura 5.4 Sí, el sistema sigue cerrado, la materia no puede escapar del sistema hacia el entorno a menos que el pistón salga completamente del cilindro.

Figura 5.5 Si $E_{final} = E_{inicial}$, entonces $\Delta E = 0$.

Figura 5.6

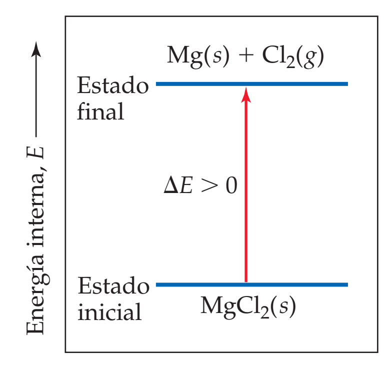


Figura 5.7 No. El signo de w es positivo y el signo de q es negativo. Es necesario conocer las magnitudes de q y w para determinar si $\Delta E = q + w$ es positivo o negativo.

Figura 5.10 La batería está realizando trabajo sobre el entorno, así que $w < 0$.

Figura 5.11 Se necesita conocer si Zn(*s*) o HCl(*ac*) es el reactivo limitante de la reacción. Si es Zn(*s*), entonces la adición de más Zn llevará a la generación de más $H_2(g)$ y se efectuará más trabajo.

Figura 5.17 Endotérmico, el calor se agrega al sistema para elevar la temperatura del agua.

Figura 5.18 Dos vasos aportan más aislamiento térmico, de manera que menos calor escapará del sistema.

Figura 5.19 El agitador asegura que toda el agua en la bomba esté a la misma temperatura.

Figura 5.21 La condensación del $2H_2O(g)$ a $2H_2O(l)$.

Figura 5.22 Sí, ΔH_3 permanecería intacto porque es el cambio de entalpía para el proceso $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$.

Figura 5.24 Gramos de grasa.

CAPÍTULO 6

Figura 6.3 La longitud de onda de *a*) es el doble que en *b*) y, en consecuencia, la frecuencia de *a*) es la mitad que la de *b*). Así, la longitud de onda de *b*) es 0.50 m y su frecuencia es 6.0×10^8 ciclos/s.

Figura 6.4 El rayo X tiene una longitud de onda más corta y, por lo tanto, una frecuencia mucho más alta que el rojo del espectro visible.

Figura 6.5 El área más caliente es el área blanca o la blanca amarillenta en el centro.

Figura 6.7 Si el tubo no es evacuado, los electrones liberados de la superficie metálica golpearán a las moléculas del gas cercanas a la superficie. Como resultado, se unirán a las moléculas del gas y nunca llegarán a la terminal positiva.

Figura 6.12 La transición de $n = 2$ a $n = 1$ implica un mayor cambio de energía que la transición de $n = 3$ a $n = 2$. (Compare las diferencias de espacio entre los estados en la figura). Si la transición de $n = 2$ a $n = 1$ produce luz visible, la transición de $n = 3$ a $n = 2$ debe producir radiación de menor energía. La radiación infrarroja tiene baja frecuencia y, entonces, más baja energía que la luz visible, mientras que la ultravioleta tiene mayor frecuencia y mayor energía. Así, la transición de $n = 2$ a $n = 1$ producirá radiación ultravioleta.

Figura 6.16 La región de más alta densidad electrónica es donde la densidad de puntos es muy elevada, es decir, la región cercana al núcleo.

Figura 6.17 La cuarta capa ($n = 4$) tendría cuatro subcapas, marcadas como 4*s*, 4*p*, 4*d* y 4*f*.

Figura 6.18 Serían cuatro máximos y tres nodos.

Figura 6.22 *a*) La intensidad del color indica que la probabilidad de encontrar al electrón es mayor en el interior de los lóbulos que en los bordes. *b*) $2p_x$.

Figura 6.24 Las subcapas 4*d* y 4*f* no se muestran.

CAPÍTULO 7

Figura 7.1 Fila 7, en general, estos elementos son radiactivos e inestables.

Figura 7.3 2*s*

Figura 7.6 Al fondo a la izquierda.

Figura 7.7 Se hacen más grandes, como lo hacen los átomos.

Figura 7.9 Ar; tiene mayor Z_{ef}.

Figura 7.10 Existe mayor repulsión electrón-electrón en el caso del oxígeno porque dos electrones tienen que ocupar el mismo orbital.

Figura 7.11 Los halógenos (grupo 7A); esto tiene sentido porque se sabe que son muy estables como aniones.

Figura 7.12 La energía de ionización, la baja energía de ionización está correlacionada con un carácter metálico creciente.

Figura 7.14 Los aniones están sobre las líneas; los cationes están bajo la línea.

Figura 7.22 Lila.

CAPÍTULO 8

Figura 8.1 Covalente.

Figura 8.2 Sí, el mismo tipo de reacción debería ocurrir entre cualquiera de los metales alcalinos y cualquiera de los halógenos elementales.

Figura 8.3 Los cationes tienen un radio más pequeño que sus átomos neutrales, y los aniones tienen un radio más grande que estos. Como el Na y el Cl están en la misma fila de la tabla periódica, se esperaría que el Na^+ tenga un radio más pequeño que el Cl^-; por lo tanto, se piensa que las esferas verdes más grandes representan el Cl^-.

Figura 8.4 La distancia entre iones en el KF debería ser más grande que en el NaF y más pequeña que en el KCl. Así, se esperaría que la energía de red del KF esté entre 701 y 910 kJ/mol.

Figura 8.6 Las repulsiones entre los núcleos disminuirían, y lo mismo ocurriría entre los núcleos y los electrones; quedarían inalteradas las repulsiones entre los electrones.

Figura 8.7 La electronegatividad disminuye al incrementarse el número atómico.

Figura 8.9 μ disminuirá.

Figura 8.10 Los enlaces son lo suficientemente no polares para causar suficiente exceso de densidad electrónica en el átomo halógeno para inducir un sombreado rojo.

Figura 8.12 Las longitudes de los enlaces de los átomos de O externos al átomo de O interno son idénticas.

Figura 8.13 Sí. Son idénticas las densidades electrónicas en las partes izquierda y derecha de la molécula, lo cual indica que la resonancia ha hecho equivalentes entre sí a los dos enlaces O—O.

Figura 8.14 Los enlaces indicados con líneas discontinuas representan los “medios enlaces” que resultan cuando se promedian las dos estructuras de resonancia.

Figura 8.15 Exotérmica.

Figura 8.17 El enlace se hace más débil conforme se hace más largo. Por lo tanto, se esperaría que una gráfica de entalpía de enlace contra longitud de enlace tenga una pendiente negativa.

CAPÍTULO 9

Figura 9.1 El radio atómico (figura 7.7)

Figura 9.3 Octaédrica

Figura 9.7 El par electrónico en el dominio de enlace es atraído hacia los dos centros nucleares, mientras que el par de no enlace solo es atraído hacia un centro.

Figura 9.8 90°

Figura 9.9 Los pares electrónicos de no enlace ejercen una mayor fuerza repulsiva que los pares electrónicos enlazados.

Figura 9.10 Las cabezas de las flechas apuntan hacia regiones de alta densidad electrónica, como indica el color rojo.

Figura 9.14 Como la distancia internuclear disminuye, la repulsión núcleo-núcleo se hace una componente dominante de la energía potencial.

Figura 9.16 Los pequeños lóbulos de los orbitales híbridos *sp* son mucho más pequeños en extensión espacial y, por lo tanto, aportan muy poco traslape con los orbitales F.

Figura 9.17 Tres: un orbital *s* y dos orbitales *p*.

Figura 9.23 Los dos orbitales *p* que forman el enlace π deben alinearse y cada uno de ellos es perpendicular al plano de los orbitales híbridos sp^2.

Figura 9.24 Acetileno, porque tiene dos enlaces π C—C, mientras que el etileno tiene un enlace π.

Figura 9.26 C—H y C—C

Figura 9.33 El σ^*_{1s}

Figura 9.34 Los dos electrones en el OM σ_{1s}.

Figura 9.35 Los orbitales 1*s* del Li son pequeños en extensión espacial porque experimentan una fuerte atracción nuclear. Además, los OM de enlace y de antienlace formados a partir de ellos están ocupados, así que no existe un enlace neto significativo.

Figura 9.36 Los planos nodales entre los átomos se encuentran en los OM de antienlace.

Figura 9.42 Los orbitales σ_{2p} y π_{2p}. Como el orbital σ_{2p} se mezcla con el σ_{2s}, entonces es empujado a más alta energía y el σ_{2s} se mueve hacia más baja energía. Así, el orbital σ_{2p} se eleva, en energía, sobre el π_{2p}.

Figura 9.43 F_2 contiene cuatro electrones más que el N_2. Estos electrones van a los orbitales $\pi^*{}_{2p}$ de antienlace, disminuyendo así el orden del enlace.

Figura 9.45 Como N_2 carece de electrones no apareados, entonces es diamagnético. Por lo tanto, simplemente fluiría hacia abajo con ninguna tendencia a permanecer en el campo magnético.

Figura 9.46 11. Todos los electrones en el nivel $n = 2$ son electrones de capa de valencia.

CAPÍTULO 10

Figura 10.2 Se incrementará.

Figura 10.5 Disminuye

Figura 10.6 1520 torr

Figura 10.7 Lineal

Figura 10.10 Uno

Figura 10.11 Es pequeño e inerte.

Figura 10.17 Aproximadamente un tercio

Figura 10.18 Las altas velocidades están correlacionadas con masas molares más pequeñas (suponiendo que T es constante).

Figura 10.20 n, moles de gas.

Figura 10.22 Realmente no, el CO_2 es el menos ideal y tiene la mayor masa molar, pero el H_2, el gas más ligero, se desvía más de la línea ideal que el pesado N_2.

Figura 10.23 Verdadero

Figura 10.25 Se incrementaría.

CAPÍTULO 11

Figura 11.2 La densidad en un líquido es mucho más cercana a la de un sólido que a la de un gas.

Figura 11.9 Ambos compuestos son no polares e incapaces de formar enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, el punto de ebullición está determinado por las fuerzas de dispersión, las cuales son más intensas para el más largo y más pesado SnH_4.

Figura 11.10 Un átomo no hidrogénico debe tener un par electrónico de no enlace.

Figura 11.11 Hay cuatro pares electrónicos rodeando el oxígeno en una molécula de agua. Dos de los pares electrónicos se emplean para hacer enlaces covalentes al hidrógeno dentro de la molécula de H_2O, mientras que los otros dos están disponibles para realizar enlaces de hidrógeno a las moléculas vecinas. Como la geometría del par electrónico es tetraédrica (cuatro dominios electrónicos alrededor del átomo central), el ángulo del enlace $H—O\cdots H$ es aproximadamente 109°.

Figura 11.19 La cera es un hidrocarburo que no puede formar enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, cubriendo el interior del tubo con cera disminuirán drásticamente las fuerzas adhesivas entre el agua y el tubo, y cambiará la forma del menisco de agua al tipo U invertida. Ni la cera ni el vidrio pueden formar enlaces metálicos con el mercurio, así que la forma del menisco de mercurio será cuantitativamente la misma, una U invertida.

Figura 11.21 Se está tratando con una función de estado, entonces la energía al ir directo de sólido a gas debe ser la misma que al ir de sólido a gas a través de un estado líquido intermedio. Por lo tanto, el calor de sublimación debe ser igual a la suma del calor de fusión y el calor de vaporización: $\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$.

Figura 11.24 Se incrementa, porque las moléculas tienen más energía cinética conforme aumenta la temperatura y pueden escapar más fácilmente.

Figura 11.25 Todos los líquidos, incluyendo al etilenglicol, alcanzan su punto de ebullición normal cuando su presión de vapor es igual a la presión atmosférica, 760 torr.

Figura 11.27 Congelamiento, porque para la mayoría de las sustancias, la fase sólida es más densa que la fase líquida; y el incremento de la presión, con el tiempo, dará una transición de fase de líquido al estado sólido (si la temperatura está por debajo de la temperatura crítica).

CAPÍTULO 12

Figura 12.13 Una red hexagonal

Figura 12.15 El disolvente es el componente mayoritario y el soluto es el componente minoritario. Por lo tanto, habrá más átomos de disolvente que de soluto.

Figura 12.17 Los átomos de samario se ubican en las esquinas de la celda unitaria de tal manera que existen solo $8 \times (1/8) = 1$ átomo de Sm por celda unitaria. Ocho de los nueve átomos de cobalto están sobre las caras de la celda unitaria, y los otros están a la mitad de la celda unitaria, así que hay $8 \times (1/2) + 1 = 5$ átomos de Co por celda unitaria.

Figura 12.19 Los átomos están aleatoriamente arreglados en oro rojo, la cual es una aleación sustitucional. El oro púrpura es un compuesto intermetálico en el cual los átomos están colocados en un patrón ordenado específico.

Figura 12.20 Dibujando las estructuras de Lewis puede demostrarse que existen tres (cloro), dos (azufre), uno (fósforo) y cero (silicio) pares electrónicos no enlazantes por átomo.

Figura 12.22 En el cuarto periodo, el vanadio y el cromo tienen similares puntos de ebullición. El molibdeno y el tungsteno tienen los más altos puntos de ebullición en el quinto y sexto periodos, respectivamente. Todos estos elementos están localizados cerca de la mitad del periodo donde los orbitales de enlace están prácticamente llenos y los orbitales de antienlace están casi vacíos.

Figura 12.23 Los orbitales moleculares se hacen más cercanamente espaciados en energía.

Figura 12.24 El potasio solo tiene un electrón de valencia por átomo. Si se llena la banda 4s hasta la mitad, entonces probablemente una pequeña cantidad de densidad electrónica empezará a llenar los orbitales 3d. Los orbitales 4p deberían estar vacíos.

Figura 12.25 Las sustancias iónicas se adhieren porque las interacciones vecinas más cercanas cambian de atractivas a repulsivas si los átomos se deslizan de manera tal que los iones de igual carga (catión-catión y anión-anión) se tocan entre sí. Los metales no se adhieren porque los átomos son atraídos hacia todos los átomos restantes en el cristal por medio de enlaces metálicos.

Figura 12.26 No, los iones de igual carga no se tocan en un compuesto iónico porque se repelen entre sí. En un compuesto iónico los cationes tocan a los aniones.

Figura 12.28 En el NaF hay cuatro iones Na^+ $(12 \times 1/4)$ y cuatro iones F^- $(8 \times 1/8 + 6 \times 1/2)$ por celda unitaria. En el MgF_2 existen dos iones Mg^{2+} $(8 \times 1/8 + 1)$ y cuatro iones F^- $(4 \times 1/2 + 2)$ por celda unitaria. En el ScF_3 hay un ion Sc^{3+} $(8 \times 1/8)$ y tres iones F^- $(12 \times 1/4)$ por celda unitaria.

Figura 12.29 Las fuerzas intermoleculares son más fuertes en el tolueno, como revela su elevado punto de ebullición. Las moléculas se empacan más eficientemente en el benceno, lo cual explica su alto punto de fusión, aunque las fuerzas intermoleculares son más débiles.

Figura 12.44 Disminuye. Conforme los puntos cuánticos son más pequeños, se incrementa la brecha entre bandas y la luz emitida se desplaza hacia una longitud de onda más corta.

Figura 12.47 Cada átomo de carbono en el C_{60} está ligado a tres átomos de carbono vecinos por medio de enlaces covalentes. Así, el enlace es más semejante al grafito, donde los átomos de carbono también se enlazan a tres vecinos, que al diamante, donde los átomos de carbono se enlazan a cuatro vecinos.

CAPÍTULO 13

Figura 13.2 Cargas opuestas se atraen. El átomo de O, de la molécula de H_2O, rico en electrones y que es el extremo negativo del dipolo, es atraído hacia el ion positivo Na^+.

Figura 13.3 El extremo negativo del dipolo del agua (el O) es atraído hacia el ion positivo Na^+, mientras que el extremo positivo del dipolo (el H) es atraído hacia el ion negativo Cl^-.

Figura 13.4 Para el proceso de disolución exotérmico, la magnitud de ΔH_{mezcla} será más grande que la magnitud de $\Delta H_{\text{soluto}} + \Delta H_{\text{solv}}$.

Figura 13.8 La disolución del cristal y la cristalización mediante lo cual los iones en la disolución se vuelven a unir al sólido.

Figura 13.9 Si la disolución no estuviera supersaturada, entonces el soluto no cristalizaría a partir de ella.

Figura 13.14 Si se duplica la presión parcial de un gas sobre una disolución, entonces también se duplicaría la concentración del gas en la disolución.

Figura 13.15 Las pendientes se incrementan conforme aumenta la masa molecular. Cuanto mayor es la masa molecular, entonces mayor será la polarizabilidad de las moléculas del gas, llevando a más intensas fuerzas de atracción entre las moléculas del gas y las moléculas del agua.

Figura 13.18 Al observar dónde se cruzan las curvas de solubilidad para KCl y NaCl con la línea 80 °C, se encuentra que la solubilidad del KCl es cerca de 51 g/100 g H_2O, mientras que el NaCl tiene una solubilidad de aproximadamente 39 g/100 g H_2O. Así, el KCl es más soluble que el NaCl a esta temperatura.

Figura 13.19 El N_2 tiene la misma masa molecular que el CO, pero es no polar, de manera que se puede predecir que su curva estará justamente abajo de la del CO.

Figura 13.25 El agua se moverá a través de la membrana semipermeable hacia la disolución más concentrada. Así, se incrementará el nivel del líquido en el brazo izquierdo.

Figura 13.26 El agua se moverá hacia la disolución de soluto más concentrada, la cual está dentro de los glóbulos rojos, causándoles hemólisis.

Figura 13.30 Los dos grupos cargados negativamente tienen la composición $—CO_2^-$.

Figura 13.32 Recuerde la regla de que semejante disuelve a semejante. La gota de aceite está compuesta de moléculas no polares, las cuales interactúan con la parte no polar del ion estearato con fuerzas de dispersión.

CAPÍTULO 14

Figura 14.3 B

Figura 14.4 Disminuye

Figura 14.8 La reacción es de primer orden en el CH_3NC.

Figura 14.10 En los inicios de la reacción; ambas gráficas son lineales en las cercanías de $t = 0$.

Figura 14.17 La energía necesaria para superar la barrera energética (energía de activación) es casi el doble que el cambio de energía global de la reacción.

Figura 14.23 Para la curva azul: los estados de transición están en la cima de los picos (2) y el intermediario está en el "valle" entre dos picos. Para la curva en rojo: la cima del pico es el estado de transición; no se muestra ningún intermediario.

Figura 14.27 Sustrato; si los productos se enlazaran apretadamente, entonces no se alejarían y el sitio activo no estaría libre.

CAPÍTULO 15

Figura 15.1 El color en el tubo deja de cambiar.

Figura 15.2 No

Figura 15.6 Las cajas serían aproximadamente del mismo tamaño.

Figura 15.7 Será más baja; algún CO_2 tiene que reaccionar con el CaO para elaborar algún $CaCO_3$.

Figura 15.9 500 atm y 400 °C.

Figura 15.10 El nitrógeno (y algo del hidrógeno adicionado) se convierte en amoniaco.

Figura 15.14 Cerca de dos a tres veces más rápido; con base en la gráfica.

Figura 15.15 Cerca de 5×10^{-4}

CAPÍTULO 16

Figura 16.2 Enlaces de hidrógeno

Figura 16.3 $O^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ OH^-(ac)$

Figura 16.7 La fenolftaleína cambia de incoloro, para valores de pH menores que 8, a rosa para valores de pH mayores que 10. Un color rosa indica pH > 10.

Figura 16.8 El azul de bromotimol sería más conveniente, porque es sensible a cambios de pH en un intervalo que incluye pH = 7. El rojo de metilo no es sensible a cambios de pH cuando pH > 6, mientras que la fenolftaleína no es sensible a cambios de pH cuando pH < 8, así que ninguno cambia de color en pH = 7.

Figura 16.11 Sí. El equilibrio de interés es $H_3CCOOH \rightleftharpoons H^+ + H_3CCOO^-$. Si el porcentaje de disociación permaneció constante conforme se incrementó la concentración de ácido, entonces la concentración de las tres especies se incrementaría a la misma velocidad. Sin embargo, como hay dos productos y solo un reactivo, la concentración total de productos se incrementaría más rápido que la concentración de los reactivos. Para compensar este efecto, el porcentaje de disociación disminuye conforme aumenta la concentración de ácido.

Figura 16.12 Los hidrógenos ácidos pertenecen a los grupos carboxilato (—COOH), mientras que el cuarto enlace del protón al oxígeno es parte de un grupo hidroxilo (—OH). En ácidos orgánicos, como el ácido cítrico, los protones ácidos son casi siempre parte de un grupo carboxilo.

Figura 16.13 El átomo de nitrógeno en la hidroxilamina acepta un protón para formar NH_3OH^+. Como una regla general, los pares electrónicos no enlazantes en los átomos de nitrógeno son más básicos que los pares electrónicos no enlazantes en los átomos de oxígeno.

CAPÍTULO 17

Figura 17.6 El pH se incrementará al adicionar la base.

Figura 17.7 25.00 mL. El número de moles de la base adicionada necesaria para lograr el punto de equivalencia permanece intacto. Por lo tanto, al duplicar la concentración de la base agregada, se reduce a la mitad el volumen requerido para alcanzar el punto de equivalencia.

Figura 17.9 El volumen de base necesario para llegar al punto de equivalencia no cambiaría porque esta cantidad no depende de la intensidad del ácido. Sin embargo, el pH en el punto de equivalencia, el cual es mayor que 7 para una titulación ácido débil-base fuerte, bajaría a 7 porque el ácido clorhídrico es un ácido fuerte.

Figura 17.11 El pH en el punto de equivalencia aumenta (se hace más básico) conforme el ácido se hace más débil. Queda inalterado el volumen de la base adicionada que se requiere para lograr el punto de equivalencia.

Figura 17.13 Sí. Cualquier indicador que cambie de color entre pH = 3 y pH = 11 podría utilizarse para una titulación ácido fuerte-base fuerte. El rojo de metilo cambia de color entre los valores 4 y 6 del pH.

Figura 17.22 El ZnS y el CuS podrían precipitar en la etapa 2 al adicionar H_2S, para evitar la separación de los dos iones.

Figura 17.23 Sí. El CuS precipitaría en el paso 2 al adicionar H_2S a una disolución ácida, mientras que el Zn^{2+} permanece en la disolución.

CAPÍTULO 18

Figura 18.1 Alrededor de 85 km.

Figura 18.3 La atmósfera absorbe una fracción significativa de radiación solar.

Figura 18.4 El valor pico es cerca de 5×10^{12} moléculas por cm^3. Si se utiliza el número de Avogadro para convertir moléculas a moles, y el factor de conversión de $1000\ cm^3 = 1000\ mL = 1\ L$, se encuentra que la concentración de ozono en el pico es 8×10^{-9} mol/L.

Figura 18.16 Esto es ambiguo; la temperatura y la salinidad varían con la densidad en formas similares; pero la temperatura parece ser más paralela a la densidad. La temperatura disminuye debajo de los 1000 m, y entonces permanece relativamente constante; la densidad aumenta debajo de los 1000 m, y entonces permanece relativamente constante.

Figura 18.17 La profundidad del acuífero; la naturaleza de las capas que intervienen (qué tan porosas o densas son).

Figura 18.19 El agua es la especie química que está cruzando la membrana, no son los iones.

CAPÍTULO 19

Figura 19.1 Sí, la energía potencial de los huevos disminuye conforme caen.

Figura 19.2 Como el volumen final sería menor que el doble del volumen del matraz A, entonces la presión final sería mayor que 0.5 atm.

Figura 19.3 El proceso de congelar el agua líquida a hielo es exotérmico.

Figura 19.4 Para ser verdaderamente reversible, el cambio de temperatura δT debe ser infinitesimalmente pequeño.

Figura 19.8 Hay otros dos movimientos de rotación independientes de la molécula de H_2O.

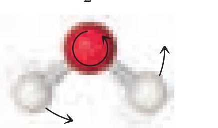
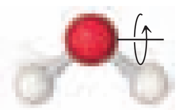



Figura 19.9 Hielo, porque es la fase en la cual las moléculas se mantienen más rígidamente.

Figura 19.11 La disminución en el número de moléculas debido a la formación de nuevos enlaces.

Figura 19.13 Durante un cambio de fase, la temperatura permanece constante pero el cambio de entropía puede ser grande.

Figura 19.14 Con base en las tres moléculas mostradas, la adición de cada C incrementa $S°$ por 40-45 J/mol-K. Apoyándose en esta observación, se esperaría que $S°(C_4H_{10})$ fuera 310-315 J/mol-K. El apéndice C confirma que esta es una buena predicción: $S°(C_4H_{10}) = 310.0$ J/mol-K.

Figura 19.16 Espontáneos

Figura 19.17 Si se representa gráficamente el progreso de la reacción contra la energía libre, el punto de equilibrio se localiza en un punto mínimo de energía libre, como se muestra en la figura. En ese sentido, la reacción corre "cuesta abajo" hasta que logra ese punto mínimo.

CAPÍTULO 20

Figura 20.1 *a*) El burbujeo es causado por el gas hidrógeno formado en la reacción. *b*) La reacción es exotérmica y el calor causa la formación de vapor.

Figura 20.2 El permanganato, MnO_4^-, se reduce, como lo muestran las semirreacciones en el texto.

Figura 20.3 El color azul se debe al $Cu^{2+}(ac)$. Conforme este ion se reduce, formando $Cu(s)$, el color azul se desvanece.

Figura 20.4 El Zn se oxida y, por lo tanto, sirve como el ánodo de la celda.

Figura 20.5 El balance eléctrico se mantiene de dos formas: los aniones migran a la mitad de la celda, y los cationes migran al exterior.

Figura 20.9 Conforme la celda funciona, el H^+ se reduce a H_2 en el cátodo a la mitad de la celda. Conforme el H^+ se elimina, los iones Na^+ positivos son llevados a la mitad de la celda para mantener el balance eléctrico en la disolución.

Figura 20.10 La reacción de reducción ocurre en el cátodo. La sustancia que se reduce más fácilmente es la que tiene mayor potencial de reducción estándar, $E°_{red}$.

Figura 20.12 La oxidación es la pérdida de electrones. Un agente oxidante hace que otra sustancia pierda electrones para ganarlos él mismo. Un fuerte agente oxidante rápidamente gana electrones, lo que implica que es fácil reducirlo.

Figura 20.14 La variable *n* es el número de moles de electrones transferidos en el proceso.

Figura 20.15 El $Ni^{2+}(ac)$ y los cationes en el puente de sal migran hacia el cátodo. El (*ac*) y los aniones en el puente de sal migran hacia el ánodo.

Figura 20.19 El cátodo consiste en $PbO_2(s)$. Como cada oxígeno tiene un estado de oxidación de -2, el plomo debe tener un estado de oxidación de $+4$ en este compuesto.

Figura 20.22 El agente oxidante del $O_2(g)$ del aire

CAPÍTULO 21

Figura 21.2 En la figura 21.2 se observa que el cinturón de estabilidad para un núcleo con 70 protones tiene aproximadamente 102 neutrones.

Figura 21.4 Solo tres de los elementos con un número par de protones tienen menos de tres isótopos: He, Be y C. Note que estos tres elementos son los más ligeros que tienen un número atómico par. Como son muy ligeros, cualquier cambio en el número de neutrones cambiará la razón neutrón/protón de manera significativa. Esto ayuda a explicar por qué no tienen más isótopos estables. Ninguno de los elementos de la figura 21.4 que tienen un número impar de protones posee más de dos isótopos estables.

Figura 21.6 6.25 g. Después de una vida media, la cantidad de material radiactivo habrá descendido a 25.0 g. Después de dos vidas medias se tendrán 12.5 g. Y después de tres vidas medias habrá caído a 6.25 g.

Figura 21.19 Porque grandes cantidades de agua son necesarias para condensar el refrigerante secundario una vez que pasa a través de la turbina.

Figura 21.21 Estados Unidos tiene más reactores en operación. China posee más reactores en construcción. Francia genera el mayor porcentaje de su electricidad mediante la energía nuclear.

Figura 21.24 Los rayos alfa son menos peligrosos al llegar al cuerpo porque no penetran la piel. Sin embargo, una vez dentro del cuerpo pueden causar gran daño a cualquier célula.

CAPÍTULO 22

Figura 22.5 El vaso de precipitados a la derecha es el más caliente.

Figura 22.6 HF es el más estable, SbH_3 el menos estable.

Figura 22.8 Más soluble en CCl_4; los colores son más marcados.

Figura 22.9 CF_2

Figura 22.10 Reacciones rédox: los haluros se oxidan.

Figura 22.14 No

Figura 22.16 Con base en esta estructura, sí tendría un momento dipolar. En efecto, si se observa, ¡el momento dipolar del peróxido de hidrógeno es mayor al del agua!

Figura 22.20 Se han convertido en agua.

Figura 22.21 Formalmente, ambos podrían ser +2. Sin embargo, si se considera que el azufre central es semejante al SO_4^-, entonces el azufre central sería +6, similar al SO_4^{2-}, y el azufre terminal sería −2.

Figura 22.22 Nitrato

Figura 22.23 Mayor

Figura 22.26 El doble enlace NO

Figura 22.28 En el P_4O_6 los dominios electrónicos cercanos a los átomos de P son pirámides trigonales; en el P_4O_{10} los dominios electrónicos alrededor de los átomos de P son tetraédricos.

Figura 22.33 La temperatura mínima debería ser el punto de fusión del silicio; la temperatura de la bobina de calentamiento no debería ser tan alta para que la varilla de silicio no empiece a fundirse fuera de la zona de la bobina.

CAPÍTULO 23

Figura 23.3 Zn (incoloro)

Figura 23.4 El incremento es paralelo al aumento lineal en la cuenta de los electrones de valencia.

Figura 23.5 Todos los espines electrónicos se alinearían en la dirección del campo magnético.

Figura 23.9 109.5 grados para la estructura tetraédrica de Zn; 90 grados para la estructura cuadrada plana de Pt.

Figura 23.13 4 para ambos (suponiendo no que no hay otros ligandos en el enlace).

Figura 23.15 En el mismo lugar que O_2.

Figura 23.16 El pico con un máximo en 650 nm, la longitud de onda más larga y la energía más baja

Figura 23.21 El *cis*

Figura 23.24 Mayor, porque el amoniaco puede desplazar agua.

Figura 23.26 El pico estaría en la misma posición en términos de la longitud de onda, pero su absorbencia disminuiría.

Figura 23.28 $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}

Figura 23.29 Convertir la longitud de onda de la luz, 495 nm, a energía en joules empleando $E = hc/\lambda$.

Figura 23.30 Estaría a la derecha del miembro "amarillo" de la serie, pero la brecha de energía entre los orbitales *d* llenos y vacíos sería aún más grande que en el "amarillo".

Figura 23.34 Ese orbital tiene los lóbulos que apuntan directamente a los ligandos.

CAPÍTULO 24

Figura 24.1 Tetraédrica

Figura 24.2 El grupo OH es polar mientras que el grupo CH_3 es no polar. Así que, adicionando CH_3, *a*) reducirá la solubilidad de la sustancia en disolventes polares y *b*) incrementará su solubilidad en disolventes no polares.

Figura 24.5 C_nH_{2n}, porque no hay grupos CH_3, cada carbono tiene dos hidrógenos.

Figura 24.7 Solo uno

Figura 24.9 En los perfiles de energía, los intermediarios son mínimos y los estados de transición son máximos.

Figura 24.14 Ambos, el ácido láctico y el ácido cítrico

Figura 24.15 No, porque no existen cuatro diferentes grupos alrededor de cualquier carbono.

Figura 24.18 Los marcados como "aminoácidos básicos", los cuales tienen grupos laterales básicos que son protonados en pH 7.

Figura 24.25 Las largas cadenas de hidrocarburos, las cuales son no polares.

Figura 24.27 Las partes polares de los fosfolípidos buscan interactuar con el agua, mientras que las partes no polares tratan de interactuar con otras sustancias no polares y de evitar el agua.

Figura 24.29 Carga negativa debido a la carga en los grupos fosfatos.

Figura 24.31 GC porque cada base tiene tres sitios de enlace de hidrógeno, mientras que solo hay dos en el AT.

GLOSARIO

acción capilar Proceso mediante el cual un líquido se eleva en un tubo debido a una combinación de la adhesión a las paredes del tubo y la cohesión entre las partículas del líquido. (Sección 11.3)

acelerador de partículas Dispositivo que utiliza fuertes campos magnéticos y electrostáticos para acelerar partículas con carga. (Sección 21.3)

ácido Sustancia que puede donar un ion H^+(un protón) y, que por lo tanto, incrementa la concentración de $H^+(ac)$ cuando se disuelve en agua. (Sección 4.3)

ácido carboxílico Compuesto que contiene el grupo funcional —COOH. (Secciones 16.10 y 24.4)

ácido conjugado Sustancia formada por la adición de un protón a una base de Brønsted-Lowry . (Sección 16.2)

ácido de Brønsted-Lowry Sustancia (molécula o ion) que actúa como un donador de protones. (Sección 16.2)

ácido de Lewis Receptor de pares electrónicos. (Sección 16.11)

ácido débil Ácido que solo se ioniza parcialmente en agua. (Sección 4.3)

ácido desoxirribonucleico (ADN) Polinucleótido en el cual el azúcar componente es desoxirribosa. (Sección 24.10)

ácido fuerte Ácido que se ioniza completamente en agua. (Sección 4.3)

ácido poliprótico Sustancia capaz de disociarse más que un protón en agua; H_2SO_4 es un ejemplo. (Sección 16.6)

ácido ribonucleico (ARN) Polinucleótido en el cual la ribosa es el azúcar componente. (Sección 24.10)

ácidos nucleicos Polímeros de elevada masa molecular que llevan información genética y controlan la síntesis de proteínas. (Sección 24.10)

actividad Rapidez de decaimiento de un material radiactivo, generalmente expresado como el número de desintegraciones por unidad de tiempo. (Sección 21.4)

activo ópticamente Que tiene la habilidad de girar el plano de la luz polarizada. (Sección 23.4)

adsorción Enlace de moléculas a una superficie. (Sección 14.7)

afinidad electrónica Cambio de energía que ocurre cuando se agrega un electrón a un átomo gaseoso o a un ion. (Sección 7.5)

agente oxidante Sustancia que se reduce y, por lo tanto, causa la oxidación de alguna otra sustancia en una reacción de oxidación-reducción. (Sección 20.1)

agente quelante Ligando polidentado que es capaz de ocupar dos o más sitios en la esfera de coordinación. (Sección 23.3)

agente reductor, o simplemente **reductor** Sustancia que se oxida y, por consiguiente, causa la reducción de alguna otra sustancia en una reacción oxidación-reducción. (Sección 20.1)

agua dura Agua que contiene concentraciones apreciables de Ca^{2+} y Mg^{2+}; esos iones reaccionan con los jabones para formar un material insoluble. (Sección 18.4)

alcanos Compuestos de carbono e hidrógeno que solo contienen enlaces sencillos carbono-carbono. (Secciones 2.9 y 24.2)

alcohol Compuesto orgánico que se obtiene sustituyendo un grupo hidroxilo (—OH) por un hidrógeno en un hidrocarburo. (Secciones 2.9 y 24.4)

aldheído Compuesto orgánico que contiene un grupo carbonilo ($C{=}O$) al cual al menos un átomo de hidrógeno está asociado. (Sección 24.4)

aleación Sustancia que tiene las propiedades características de un metal y que contiene más de un elemento. Con frecuencia existe un componente metálico principal, con otros elementos presentes en menores cantidades. Las aleaciones pueden ser homogéneas o heterogéneas. (Sección 12.3)

aleación en disolución Aleación homogénea, en la que dos o más elementos están distribuidos de manera aleatoria y uniforme a través del sólido. (Sección 12.3)

aleación heterogénea Aleación en la cual los componentes no están distribuidos de manera uniforme; en vez de ello, están presentes dos o más fases distintas con composiciones características. (Sección 12.3)

aleación intersticial Aleación en la cual los átomos más pequeños encajan en los espacios entre los átomos más grandes. Los átomos mayores son elementos metálicos y los más pequeños, por lo general, son elementos no metálicos. (Sección 12.3)

aleación sustitucional Aleación homogénea (disolución) en la cual los átomos de diferentes elementos ocupan sitios en la red en forma aleatoria. (Sección 23.6)

almidón Nombre general dado a un grupo de polisacáridos que actúa como sustancia de almacenamiento de energía en las plantas. (Sección 24.8)

alquenos Hidrocarburos que contienen uno o más enlaces dobles carbono-carbono.

alquinos Hidrocarburos que contienen uno o más enlaces triples carbono-carbono. (Sección 24.2)

amida Compuesto orgánico que tiene un grupo NR_2 ligado a un carbonilo. (Sección 24.4)

amina Compuesto que tiene la fórmula general R_3N, donde R puede ser H o un grupo hidrocarburo. (Sección 16.7)

aminoácido Ácido carboxílico que contiene un grupo amino (—NH_2) ligado al átomo de carbono adyacente al grupo funcional ácido carboxílico (—COOH). (Sección 24.7)

análisis cualitativo Determinación de la presencia o ausencia de una sustancia particular en una mezcla. (Sección 17.7)

análisis cuantitativo Determinación de la cantidad de una sustancia dada que está presente en una muestra. (Sección 17.7)

análisis dimensional Método de resolver problemas en el cual las unidades se emplean en todos los cálculos. El análisis dimensional garantiza que la respuesta final de un cálculo tenga las unidades deseadas. (Sección 1.6)

anfiprótico Se refiere a la capacidad de una sustancia para ganar o perder un protón (H^+). (Sección 16.2)

angstrom Unidad de longitud, muy común pero que no es del SI, denotada por Å; se emplea para medir dimensiones atómicas: $1Å = 10^{-10}$ m. (Sección 2.3)

ángulos de enlace Ángulos formados por las líneas que unen los núcleos de los átomos en una molécula. (Sección 9.1)

anhídrido ácido (óxido ácido) Óxido que forma un ácido cuando se adiciona al agua; los óxidos no metálicos solubles son anhídridos ácidos. (Sección 22.5)

anhídrido básico (óxido básico) Óxido que forma una base cuando se adiciona al agua; los óxidos metálicos solubles son anhídridos básicos. (Sección 22.5)

anión Ion con carga negativa. (Sección 2.7)

ánodo Electrodo en el cual ocurre la oxidación. (Sección 20.3)

antiferromagnetismo Forma de magnetismo en la cual los espines de electrones no apareados en lados adyacentes apuntan en direcciones opuestas y eliminan los efectos mutuamente. (Sección 23.1)

atmósfera (atm) Unidad de presión igual a 760 torr; 1 atm = 101.325 kPa. (Sección 10.2)

átomo La más pequeña partícula representativa de un elemento. (Secciones 1.1 y 2.1)

átomo donador Átomo de un ligando que enlaza al metal. (Sección 23.2)

autoionización Proceso mediante el cual el agua espontáneamente forma bajas concentraciones de iones $H^+(ac)$ y de iones $OH^-(ac)$ mediante transferencia de protones de una molécula de agua a otra. (Sección 16.3)

banda Un arreglo de orbitales moleculares muy cercanamente espaciados que ocupan un discreto intervalo de energía. (Sección 12.4)

banda de conducción Banda de orbitales moleculares a más elevada energía que la banda de valencia ocupada y marcadamente separada de esta. (Sección 12.7)

banda de valencia Banda de orbitales moleculares muy juntos entre sí que, en esencia, está ocupada completamente por electrones. (Sección 12.7)

bar Unidad de presión igual a 10^5 Pa. (Sección 10.2)

base Sustancia que es un receptor de H^+; una base produce un exceso de iones $OH^-(ac)$ cuando se disuelve en agua. (Sección 4.3)

base conjugada Sustancia formada por la pérdida de un protón de un ácido de Brønsted-Lowry . (Sección 16.2)

base de Brønsted-Lowry Sustancia (molécula o ion) que actúa como un receptor de protones. (Sección 16.2)

base de Lewis Donador de pares electrónicos (Sección 16.11)

base débil Base que solo se ioniza parcialmente en agua. (Sección 4.3)

base fuerte Base que se ioniza completamente en agua. (Sección 4.3)

batería Fuente de energía electroquímica autocontenida que tiene una o más celdas voltaicas. (Sección 20.7)

becquerel Unidad del SI de radiactividad. Corresponde a una desintegración nuclear por segundo. (Sección 21.4)

biodegradable Material orgánico que puede ser oxidado por bacterias. (Sección 18.4)

bioquímica Estudio de la química de sistemas vivos. (Capítulo 24: Introducción)

boranos Híbridos covalentes del boro. (Sección 22.11)

brecha de banda El espacio de energía entre una banda completamente ocupada, llamada banda de valencia, y una banda vacía llamada banda de conducción. (Sección 12.7)

calcinación Calentamiento de una mena para lograr su descomposición y la eliminación de un producto volátil. Por ejemplo, una mena de carbonato podría calcinarse para eliminar CO_2. (Sección 23.2)

calor Flujo de energía de un cuerpo a alta temperatura hacia uno con baja temperatura cuando se ponen en contacto térmico. (Sección 5.1)

calor de fusión Cambio de entalpía, ΔH, para fundir un sólido. (Sección 11.4)

calor de sublimación Cambio de entalpía, ΔH, para la vaporización de un sólido. (Sección 11.4)

calor específico (C_s) Capacidad calorífica de 1 g de una sustancia; calor requerido para elevar la temperatura de 1 g de una sustancia en 1 °C. (Sección 5.5)

caloría Unidad de energía; es la cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua en 1 °C de 14.5 °C a 15.5 °C. Una unidad relacionada es el joule: 1 cal = 4.184 J. (Sección 5.1)

calorimetría Medición experimental del calor producido en procesos químicos y físicos. (Sección 5.5)

calorímetro Aparato que mide el calor liberado o absorbido en un proceso químico o físico. (Sección 5.5)

calorímetro de bomba Dispositivo para medir el calor generado en la combustión de una sustancia en condiciones de volumen constante. (Sección 5.5)

cambio de entalpía estándar ($\Delta H°$) Cambio de entalpía en un proceso cuando todos los reactivos y productos están en sus formas estables a 1 atm de presión y a una temperatura específica, usualmente 25 °C. (Sección 5.7)

cambio de fase Conversión de una sustancia de un estado de la materia a otro. Los cambios de fase aquí considerados son fusión y congelación (sólido $\rightleftharpoons$ líquido), sublimación y deposición, vaporización y condensación (líquido $\rightleftharpoons$ gas). (Sección 11.4)

cambios de estado Transformaciones de la materia de un estado a otro, por ejemplo, de gas a líquido. (Sección 1.3)

cambios físicos Cambios (como un cambio de fase) que ocurren sin alterar la composición química. (Sección 1.3)

cambios químicos Procesos en los cuales una o más sustancias se convierten en otras; también se denominan **reacciones químicas**. (Sección 1.3)

capa electrónica Colección de orbitales que tienen el mismo valor de n. Por ejemplo, los orbitales con $n = 3$ (orbitales $3s$, $3p$ y $3d$) comprenden la tercera capa. (Sección 6.5)

capacidad calorífica Cantidad de calor requerida para elevar la temperatura de una muestra de materia en 1 °C (o 1 K). (Sección 5.5)

capacidad calorífica molar Calor requerido para elevar la temperatura de un mol de una sustancia en 1 °C. (Sección 5.5)

capacidad del amortiguador Cantidad de ácido o base que un amortiguador puede neutralizar antes de que el pH comience a cambiar apreciablemente. (Sección 17.2)

captura electrónica Modo de decaimiento radiactivo en el cual un electrón orbital de una capa interna es capturado por el núcleo. (Sección 21.1)

carácter metálico Grado en el cual un elemento exhibe las propiedades físicas y químicas de los metales; por ejemplo, lustre, maleabilidad, ductilidad y buena conductividad térmica y eléctrica. (Sección 7.6)

carbohidratos Clase de sustancias formadas a partir de aldheídos polihidroxilados o cetonas. (Sección 24.8)

carbón Sólido natural que contiene hidrocarburos de elevada masa molecular, y también compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno. (Sección 5.8)

carbón vegetal Forma de carbón producido cuando la madera se calienta fuertemente con una deficiencia de aire. (Sección 22.9)

carburo Compuesto binario de carbono con un metal o metaloide. (Sección 22.9)

carga electrónica Carga negativa de un electrón; tiene una magnitud de 1.602×10^{-19} C. (Sección 2.3)

carga formal Número de electrones de valencia en un átomo aislado menos el número de electrones asignados al átomo en la estructura de Lewis. (Sección 8.5)

carga nuclear efectiva Carga positiva neta experimentada por un electrón en un átomo multielectrónico; esta carga no es la carga nuclear total, ya que existe un apantallamiento del núcleo por los demás electrones en el átomo. (Sección 7.2)

catalizador Sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin experimentar un cambio químico permanente en el proceso. (Sección 14.7)

catalizador heterogéneo Catalizador que se encuentra en una fase diferente a la fase de las sustancias reactantes. (Sección 14.7)

catalizador homogéneo Catalizador que se encuentra en la misma fase que las sustancias reactivas. (Sección 14.7)

catión Ion con carga positiva. (Sección 2.7)

cátodo Electrodo en el cual ocurre la reducción. (Sección 20.3)

celda de combustible Celda voltaica que utiliza la oxidación de un combustible convencional, como el H_2 o el CH_4, en la celda de reacción. (Sección 20.7)

celda de concentración Celda voltaica que contiene el mismo electrolito y los mismos materiales de electrodos que los compartimentos del ánodo y el cátodo. La fem de la celda se obtiene de una diferencia en las concentraciones de las mismas disoluciones de electrolito en los compartimentos. (Sección 20.6)

celda electrolítica Dispositivo en el cual una reacción de oxidación-reducción no espontánea es causada por el paso de corriente por un potencial eléctrico externo suficiente. (Sección 20.9)

celda galvánica Véase **celda voltaica**. (Sección 20.3)

celda unitaria La más pequeña porción de un cristal que reproduce la estructura del cristal entero cuando se repite en diferentes direcciones espaciales. Es la unidad repetitiva o el bloque fundamental de la red cristalina. (Sección 12.2)

celda voltaica (galvánica) Dispositivo en el cual una reacción de oxidación-reducción espontánea ocurre al paso de electrones a través de un circuito externo. (Sección 20.3)

celulosa Polisacárido de glucosa; es el principal elemento estructural en la materia vegetal. (Sección 24.8)

cero absoluto La más baja temperatura alcanzable; 0 K en la escala Kelvin y −273.15 °C en la escala Celsius. (Sección 1.4)

cetona Compuesto en el cual el grupo carbonilo (C═O) ocurre en el interior de una cadena de carbono que es flanqueada por átomos de carbono. (Sección 24.4)

ciclo de Born-Haber Ciclo termodinámico basado en la ley de Hess que relaciona la energía de red de una sustancia iónica a su entalpía de formación y a otras cantidades medibles. (Sección 8.2)

cicloalcanos Hidrocarburos saturados, con fórmula general C_nH_{2n}, en los cuales los átomos de carbono forman un anillo cerrado. (Sección 24.2)

cifras significativas Dígitos que indican la precisión con la cual se realiza la medición; todos los dígitos de una cantidad medida son significativos, incluyendo el último, el cual es incierto. (Sección 1.5)

cinética química Área de la química relacionada con las velocidades de las reacciones. (Capítulo 14: Introducción)

clorofila Pigmento vegetal que desempeña un importante papel en la conversión de energía solar en energía química durante la fotosíntesis. (Sección 23.3)

clorofluorocarbonos Compuestos totalmente constituidos de cloro, flúor y carbono. (Sección 18.3)

cociente de reacción (Q) Valor obtenido cuando las concentraciones de los reactivos y productos se insertan en la expresión de equilibrio. Si las concentraciones son concentraciones de equilibrio, $Q = K$; de lo contrario, $Q \neq K$. (Sección 15.6)

coloides (dispersiones coloidales) Mezclas que contienen partículas más grandes que los solutos normales pero lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas en el medio dispersivo. (Sección 13.6)

colores complementarios Colores que, cuando se mezclan en proporciones adecuadas, aparecen blancos o incoloros. (Sección 23.5)

combustibles fósiles Carbón, petróleo y gas natural, que actualmente son nuestras principales fuentes de energía. (Sección 5.8)

compuesto Sustancia constituida por dos o más elementos unidos químicamente en proporciones definidas. (Sección 1.2)

compuesto intermetálico Aleación homogénea con propiedades definidas y una composición determinada. Los compuestos intermetálicos son estequiométricos, los cuales se forman entre los elementos metálicos. (Sección 12.3)

compuesto iónico Compuesto constituido por cationes o aniones. (Sección 2.7)

compuesto molecular Compuesto que consiste en moléculas. (Sección 2.6)

compuesto por coordinación Compuesto que contiene un ion metálico ligado a un grupo de moléculas del entorno o de iones que actúan como ligandos. (Sección 23.2)

compuesto semiconductor Material semiconductor formado por dos o más elementos. (Sección 12.7)

concentración Cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolvente o de disolución. (Sección 4.5)

configuración electrónica Arreglo de electrones en los orbitales de un átomo o de una molécula. (Sección 6.8)

constante de disociación ácida (K_a) Constante de equilibrio que expresa a qué grado un ácido transfiere un protón al agua disolvente. (Sección 16.6)

constante de disociación básica (*Kb*) Constante de equilibrio que expresa a qué grado una base reacciona con agua disolvente, aceptando un protón para formar $OH^-(ac)$. (Sección 16.7)

constante de equilibrio Valor numérico de la expresión de la constante de equilibrio para un sistema en equilibrio. La constante de equilibrio se denota más comúnmente con K_p para sistemas en fase gaseosa o con K_c para sistemas en disolución. (Sección 15.2)

constante de Faraday (*F*) Magnitud de la carga de un mol de electrones: 96,500 C/mol. (Sección 20.5)

constante de formación Para una estructura iónica metálica, la constante de equilibrio para la formación de la estructura a partir del ion metálico y de las especies base presentes en la disolución. Es una medida de la tendencia de formación de la estructura. (Sección 17.5)

constante de los gases (*R*) Constante de proporcionalidad en la ecuación del gas ideal. (Sección 10.4)

constante de Planck (*h*) Constante que relaciona la energía y frecuencia de un fotón, $E = h\nu$. Su valor es 6.626×10^{-34} J-s. (Sección 6.2)

constante de velocidad Constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos que aparecen en la ley de velocidad. (Sección 14.3)

constante del producto de solubilidad (K_{ps}) Constante de equilibrio relacionada al equilibrio entre una sal sólida y sus iones en disolución. Proporciona una medida cuantitativa de la solubilidad de una sal ligeramente soluble. (Sección 17.4)

constante ion-producto Para el agua, K_w es el producto de las concentraciones del ion hidrógeno y del ion hidróxido: $[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ a 25 °C. (Sección 16.3)

constante molal de disminución del punto de congelación (K_f) Constante característica de un disolvente particular que da la disminución en el punto de congelación como una función de la molalidad de la disolución: $\Delta T_f = K_f m$. (Sección 13.5)

constante molal de elevación del punto de ebullición (K_b) Constante característica de un disolvente particular que da el incremento en el punto de ebullición como una función de la molalidad de la disolución: $\Delta T_b = K_b m$. (Sección 13.5)

contracción de lantánidos Disminución gradual de los radios atómicos y iónicos con aumento en el número atómico entre los elementos lantánidos (números atómicos 57 a 70). La disminución se debe a un incremento gradual en la carga nuclear efectiva a través de la serie lantánida. (Sección 23.1)

copolímero Estructura polímera resultante de la polimerización de dos o más monómeros químicamente diferentes. (Sección 12.8)

corrosión Proceso mediante el cual un metal es oxidado por sustancias en su entorno. (Sección 20.8)

cristal líquido Sustancia que exhibe una o más fases líquidas parcialmente ordenadas sobre el punto de fusión de la forma sólida. Por contraste, en sustancias cristalinas no líquidas, la fase líquida que se forma al fusionarse está completamente desordenada. (Sección 11.7)

cristalización Proceso en el cual las moléculas, los iones o los átomos se juntan para formar un sólido cristalino. (Sección 13.2)

cuanto El más pequeño incremento de energía radiante que puede absorberse o emitirse; la magnitud de la energía radiante es $h\nu$. (Sección 6.2)

curie Medida de radiactividad: 1 curie $= 3.7 \times 10^{10}$ desintegraciones nucleares por segundo. (Sección 21.4)

curva de titulación de pH Gráfica de pH como una función del titulante adicionado. (Sección 17.3)

decaimiento alfa Tipo de decaimiento radiactivo en el cual un núcleo atómico emite una partícula alfa, y por lo tanto se transforma (o "decae") en un átomo cuyo número de masa es el original menos 4 y con un número atómico reducido en 2 del original. (Sección 21.1)

defecto de masa La suma del número de protones y neutrones en el núcleo de un átomo particular. (Sección 2.3)

degeneración Situación en la cual dos o más orbitales tienen la misma energía. (Sección 6.7)

densidad Proporción entre la masa de un objeto y su volumen. (Sección 1.4)

densidad de probabilidad (ψ^2) Valor que representa la probabilidad de que un electrón se encuentre en un punto dado en el espacio. También se le llama **densidad electrónica**. (Sección 6.5)

densidad electrónica Probabilidad de encontrar un electrón en cualquier punto particular en un átomo; esta probabilidad es igual a ψ^2, el cuadrado de la función de onda. También se le llama densidad de probabilidad. (Sección 6.5)

desalinización Eliminación de sales del agua de mar, salmuera o de agua salobre para hacerla apta para el consumo humano. (Sección 18.4)

deuterio Isótopo del hidrógeno cuyo núcleo contiene un protón y un neutrón: ${}^2_1H$. (Sección 22.2)

dextrógiro o simplemente dextro o *d* Término empleado para designar una molécula quiral que hace girar hacia la derecha (sentido de las manecillas del reloj) el plano de polarización de la luz plano-polarizada. (Sección 23.4)

diagrama de fases Representación gráfica del equilibrio entre las fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia como función de la temperatura y la presión. (Sección 11.6)

diagrama de niveles energéticos Diagrama que muestra las energías de los orbitales moleculares en relación con los orbitales atómicos de los cuales se derivaron. También se le llama **diagrama molecular-orbital**. (Sección 9.7)

diagrama molecular-orbital Diagrama que muestra las energías de orbitales moleculares en relación con los orbitales atómicos a partir de los cuales se derivan; también se llama **diagrama de niveles energéticos.** (Sección 9.7)

diamagnetismo Tipo de magnetismo causante de que una sustancia sin electrones desapareados sea débilmente repelida por un campo magnético. (Sección 2.6)

difusión Dispersión de una sustancia a través del espacio ocupado por otra u otras sustancias. (Sección 10.8)

dilución Proceso de preparación de una disolución menos concentrada a partir de una con más concentración adicionándole un disolvente. (Sección 4.5)

dipolo Molécula que tiene en un extremo una carga negativa parcial y en el otro una carga positiva parcial; molécula polar. (Sección 8.4)

dipolo de enlace Momento dipolar que se debe a que en un enlace covalente los átomos comparten una cantidad desigual de electrones. (Sección 9.3)

disolución Mezcla de sustancias que tienen una composición uniforme; mezcla homogénea. (Sección 1.2)

disolución acuosa Disolución en la que el agua es el disolvente. (Capítulo 4: Introducción)

disolución amortiguada Disolución que experimenta un cambio limitado en pH al agregarle una pequeña cantidad de ácido o base. (Sección 17.2)

disolución estándar Disolución de concentración conocida. (Sección 4.6)

disolución ideal Disolución que obedece la ley de Raoult. (Sección 13.5)

disolución no saturada Disolución que contiene menos soluto que una disolución saturada. (Sección 13.2)

disolución saturada Disolución en la cual el soluto no disuelto y el soluto disuelto están en equilibrio. (Sección 13.2)

disolución supersaturada Disolución que contiene más soluto que una disolución saturada equivalente. (Sección 13.2)

disolvente Medio disolvente de una disolución; normalmente es el componente de una disolución presente en la mayor cantidad. (Sección 4.1)

doble hélice Estructura del ADN que implica torcer dos cadenas polinucleótidas de ADN para darles un arreglo helicoidal. Las dos cadenas de la hélice doble son complementarias, ya que las bases orgánicas en las dos cadenas están apareadas para una óptima interacción de enlace por puente de hidrógeno. (Sección 24.10)

dominio electrónico En el modelo RPECV, región alrededor de un átomo central en la cual está concentrado un par electrónico. (Sección 9.2)

dopaje Incorporación de un heteroátomo en un sólido para cambiar sus propiedades eléctricas. Por ejemplo, la incorporación de P en Si. (Sección 12.7)

ecuación de Arrhenius Ecuación que relaciona la constante de velocidad de una reacción con el factor de frecuencia, A, la energía de activación, E_a, y la temperatura, T: $k = Ae^{-E_a/RT}$. En su forma logarítmica se escribe como $\ln k = -E_a/RT + \ln A$. (Sección 14.5)

ecuación de Henderson-Hasselbalch Relación entre el pH, pK_a y las concentraciones del ácido y la base conjugada en una disolución acuosa:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}.\ \text{(Sección 17.2)}$$

ecuación de Nernst Ecuación que relaciona la fem de la celda, E, con la fem estándar, $E°$, y el cociente de reacción, Q: $E = E° - (RT/nF)\ln Q$. (Sección 20.6)

ecuación de Van der Waals Ecuación de estado para gases no ideales basada en correcciones adicionales a la ecuación del gas ideal. Los términos de corrección toman en cuenta las fuerzas intermoleculares de atracción y el volumen ocupado por las moléculas del gas, es decir, las moléculas ya no se suponen puntuales. (Sección 10.9)

ecuación del gas ideal Ecuación de estado para gases que incluye a las leyes de Boyle y Charles, así como la hipótesis de Avogadro, en la forma $PV = nRT$. (Sección 10.4)

ecuación iónica completa Ecuación química en la cual los electrolitos fuertes disueltos (tales como compuestos iónicos disueltos) se escriben como iones separados. (Sección 4.2)

ecuación iónica neta Ecuación química para una reacción en disolución en la cual los electrolitos fuertes solubles se escriben como iones y se omiten los iones espectadores. (Sección 4.2)

ecuación molecular Ecuación química en la cual la fórmula para cada sustancia se escribe sin importar si es un electrolito o un no electrolito. (Sección 4.2)

ecuación química Representación de una reacción química empleando fórmulas químicas de los reactivos y de los productos; una ecuación química balanceada incluye números iguales de átomos de cada elemento en ambos lados de la ecuación. (Sección 3.1)

efecto del ion común Desplazamiento de un equilibrio inducido por un ion común al equilibrio. Por ejemplo, al agregar Na_2SO_4 disminuye la solubilidad de la sal ligeramente soluble $BaSO_4$, o al agregar NaF disminuye el porcentaje de ionización del HF. (Sección 17.1)

efecto fotoeléctrico Emisión de electrones desde una superficie metálica inducida por la luz. (Sección 6.2)

efecto quelato Las constantes de formación para ligandos polidentados, que en general son grandes en comparación con las correspondientes para ligandos *monodentados*. (Sección 23.3)

efecto Tyndall Dispersión de un haz de luz visible por las partículas coloidales. (Sección 13.6)

efusión Escape de un gas a través de un orificio. (Sección 10.8)

elastómero Material que puede experimentar un cambio sustancial de forma al ser estirado, doblado o comprimido y retornar a su forma original al liberarse de la fuerza distorsionadora. (Sección 12.6)

electrodo estándar de hidrógeno (EEH) Electrodo basado en la reacción media $2\,H^+(1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(1\text{ atm})$. El potencial del electrodo estándar del electrodo estándar de hidrógeno está definido como 0 V. (Sección 20.4)

electrolito Soluto que produce iones en disolución; una disolución electrolítica conduce una corriente eléctrica. (Sección 4.1)

electrolito débil Sustancia que solo se ioniza parcialmente en una disolución. (Sección 4.1)

electrolito fuerte Sustancia (como ácido fuerte, base fuerte y la mayoría de las sales) que se ioniza por completo en una disolución. (Sección 4.1)

electrometalurgia Empleo de electrólisis para reducir o refinar metales. (Sección 20.9)

electrón Partícula subatómica con carga negativa que se encuentra fuera del núcleo atómico; forma parte de todos los átomos. Un electrón tiene una masa de 1/1836 veces la de un protón. (Sección 2.3)

electronegatividad Medida de la capacidad de un átomo, que está ligado a otro átomo, para atraer electrones hacia sí mismo. (Sección 8.4)

electrones de valencia Los electrones más externos de un átomo; aquellos que ocupan orbitales no ocupados en el elemento gas noble más cercano de menor número atómico. El átomo utiliza los electrones de valencia para realizar enlaces. (Sección 6.8)

electrones delocalizados Electrones que están dispersos en un número de átomos de una molécula o un cristal, en lugar de estar localizados en un átomo individual o en un par de átomos. (Sección 9.6)

electrones internos Electrones que no están en las capas más externas de un átomo. (Sección 6.8)

electroquímica Rama de la química que se ocupa de las relaciones entre la electricidad y las reacciones químicas. (Capítulo 20: Introducción)

elemento Sustancia que consiste en átomos del mismo número atómico. Históricamente se le definió como una sustancia que no podía separarse en sustancias más simples empleando medios químicos. (Secciones 1.1 y 1.2)

elemento actínido Elemento en el cual los orbitales $5f$ solo están parcialmente ocupados. (Sección 6.8)

elemento de tierra rara Véase **elemento lantánido**. (Secciones 6.8 y 6.9)

elemento lantánido (tierra rara) Elemento en el cual la subcapa $4f$ solo está parcialmente ocupada. (Secciones 6.8 y 6.9)

elemento representativo (grupo principal) Elemento del interior de los bloques *s* y *p* de la tabla periódica. (Figura 6.29) (Sección 6.9)

elementos de grupo principal Elementos en los bloques *s* y *p* de la tabla periódica. (Sección 6.9)

elementos de transición (metales de transición) Elementos en los cuales los orbitales *d* están parcialmente ocupados. (Sección 6.8)

elementos metálicos (metales) Elementos que usualmente son sólidos a temperatura ambiente, exhiben alta conductividad eléctrica y calorífica, y son lustrosos. La mayoría de los elementos en la tabla periódica son metales. (Secciones 2.5 y 12.2)

elementos no metálicos (no metales) Elementos en la esquina superior derecha de la tabla periódica; los no metales difieren de los metales en sus propiedades físicas y químicas. (Sección 2.5)

elementos transuránicos Elementos que siguen al uranio en la tabla periódica. (Sección 21.3)

emisión beta Proceso de decaimiento nuclear donde la partícula beta es emitida desde el núcleo; también se conoce como decaimiento beta. (Sección 21.1)

emisión positrónica Proceso de decaimiento nuclear en el cual se emite un positrón, una partícula con la misma masa que un electrón pero con carga positiva, símbolo ${}^{0}_{1}e$. (Sección 21.1)

empacado compacto cúbico Estructura cristalina donde los átomos están empacados lo más cercanamente posible entre sí, y las capas del empacado de átomos adoptan un patrón repetitivo tridimensional que conduce a una celda unitaria cúbica. (Sección 12.3)

empaquetamiento hexagonal Estructura cristalina en donde los átomos están aglomerados lo más cercanamente posible. Las capas de empacado adoptan un patrón repetitivo de dos capas, lo cual conduce a una primitiva celda unitaria hexagonal. (Sección 12.3)

enantiómeros Dos moléculas imágenes especulares de una sustancia quiral. Los enantiómeros no pueden superponerse. (Sección 23.4)

energía Capacidad para realizar trabajo o para transferir calor. (Sección 5.1)

energía cinética Energía que tiene un objeto en virtud de su movimiento. (Sección 5.1)

energía de activación (E_a) Energía mínima necesaria para una reacción; la altura de la barrera energética para la formación de productos. (Sección 14.5)

energía de apareamiento por espín Energía requerida para aparear un electrón con otro electrón que ocupa un orbital. (Sección 23.6)

energía de enlace nuclear Energía requerida para descomponer un núcleo atómico en sus protones y neutrones componentes. (Sección 21.6)

energía de ionización Energía requerida para eliminar un electrón de un átomo gaseoso cuando el átomo se encuentra en su estado base. (Sección 7.4)

energía de red Energía requerida para separar por completo los iones en un sólido iónico. (Sección 8.2)

energía interna Energía total de un sistema. Cuando un sistema experimenta un cambio, el cambio en la energía interna, ΔE, está definido como el calor, q, adicionado al sistema, más el trabajo, w, realizado sobre el sistema por su entorno: $\Delta E = q + w$. (Sección 5.2)

energía libre (energía libre de Gibbs, G) Función de estado termodinámica que da un criterio para el cambio espontáneo en términos de la entalpía y la entropía: $G = H - TS$. (Sección 19.5)

energía libre de formación estándar (ΔG_f°) Cambio en la energía libre asociada con la formación de una sustancia a partir de sus elementos en condiciones estándar. (Sección 19.5)

energía libre de Gibbs Función de estado termodinámica que combina entalpía y entropía, en la forma $G = H - TS$. Para un cambio a temperatura y presión constantes, el cambio en la energía libre es $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$. (Sección 19.5)

energía potencial Energía que un objeto tiene en virtud de su composición o posición con respecto a otro objeto. (Sección 5.1)

enlace covalente Enlace formado entre dos o más átomos al compartir electrones. (Sección 8.1)

enlace covalente no polar Enlace covalente en el cual los electrones se comparten equitativamente. (Sección 8.4)

enlace covalente polar Enlace covalente en el cual los electrones no se comparten equitativamente. (Sección 8.4)

enlace de hidrógeno Enlace que resulta de las atracciones entre moléculas que contienen hidrógeno enlazado a un elemento electronegativo. Los ejemplos más importantes involucran a OH, NH y HF. (Sección 11.2)

enlace doble Enlace covalente que involucra a dos pares electrónicos. (Sección 8.3)

enlace iónico Enlace entre iones con carga opuesta. Los iones están formados de átomos que transfieren uno o más electrones. (Sección 8.1)

enlace metálico Enlace, por lo general en metales sólidos, en los cuales los electrones de enlace son relativamente libres para moverse a través de la estructura tridimensional. (Sección 8.1)

enlace péptido Enlace formado entre dos aminoácidos. (Sección 24.7)

enlace pi (π) Enlace covalente en el cual la densidad electrónica está concentrada arriba y abajo del eje internuclear. (Sección 9.6)

enlace químico Intensa fuerza de atracción que existe entre los átomos de una molécula. (Sección 8.1)

enlace sencillo Enlace covalente que involucra un par electrónico. (Sección 8.3)

enlace sigma (σ) Enlace covalente en el cual la densidad electrónica se concentra a lo largo del eje internuclear. (Sección 9.6)

enlace triple Enlace covalente que involucra a tres pares de electrones. (Sección 8.3)

entalpía Cantidad definida por la relación $H = E + PV$; el cambio de entalpía, ΔH, para una reacción que ocurre a presión constante es el calor liberado o absorbido en la reacción: $\Delta H = q_p$. (Sección 5.3)

entalpía de enlace Cambio de entalpía, ΔH, requerido para romper un enlace particular cuando la sustancia está en fase gaseosa. (Sección 8.8)

entalpía de formación Cambio de entalpía que acompaña la formación de una sustancia a partir de formas más estables de sus elementos componentes. (Sección 5.7)

entalpía de formación estándar (ΔH°) Cambio de entalpía que acompaña a la formación de un mol de una sustancia a partir de sus elementos, con todas las sustancias en sus estados estándar. (Sección 5.7)

entalpía de reacción Cambio de entalpía asociado con una reacción química. (Sección 5.4)

entorno En termodinámica, todo lo externo al sistema que se estudia. (Sección 5.1)

entropía Función termodinámica asociada con el número de diferentes estados energéticos equivalentes o arreglos espaciales en los cuales puede encontrarse un sistema. Es una función de estado termodinámica, lo cual significa que una vez especificadas las condiciones para un sistema –es decir, la temperatura, presión, etcétera–, la entropía queda definida. (Sección 19.2)

entropía molar estándar (S°) Valor de la entropía para un mol de una sustancia en su estado estándar. (Sección 19.4)

enzima Molécula proteínica que actúa como catalizador de reacciones bioquímicas específicas. (Sección 14.7)

equilibrio dinámico Estado de balance en el cual procesos opuestos ocurren a la misma velocidad. (Sección 11.5)

equilibrio heterogéneo Equilibrio establecido entre sustancias en dos o más fases diferentes, por ejemplo, entre un gas y un sólido o entre un sólido y un líquido. (Sección 15.4)

equilibrio homogéneo Equilibrio establecido entre las sustancias reactivas y los productos que están en la misma fase. (Sección 15.4)

equilibrio químico Estado de balance dinámico en el cual la velocidad de formación de los productos de una reacción a partir de los reactivos es igual a la velocidad de formación de los reactivos a partir de los productos; en equilibrio, las concentraciones de los reactivos y de los productos permanecen constantes. (Sección 4.1; Capítulo 15: Introducción)

escala Celsius Escala de temperatura en la cual el agua se congela a 0 °C y hierve a 100 °C al nivel del mar. (Sección 1.4)

escala Kelvin Escala de temperatura absoluta; la unidad del SI para la temperatura es el kelvin. El cero en la escala Kelvin corresponde a −273.15 °C. (Sección 1.4)

esfera de coordinación Ion metálico y sus ligandos del entorno. (Sección 23.2)

esmog fotoquímico Mezcla compleja de sustancias indeseables producidas por la acción de la luz solar sobre una atmósfera urbana contaminada con emisiones de los automóviles. Los principales ingredientes iniciales son los óxidos de nitrógeno y sustancias orgánicas, especialmente olefinas y aldehídos. (Sección 18.2)

espectro Distribución entre varias longitudes de onda de la energía radiante emitida o absorbida por un objeto. (Sección 6.3)

espectro continuo Espectro que contiene radiación distribuida en todas las longitudes de onda. (Sección 6.3)

espectro de absorción Patrón de variación en la cantidad de luz absorbida por una muestra como una función de la longitud de onda. (Sección 23.5)

espectro de línea Espectro que contiene radiación solo en ciertas longitudes de onda específicas. (Sección 6.3)

espectrómetro de masa Instrumento empleado para medir las masas precisas y las cantidades relativas de iones atómicos y moleculares. (Sección 2.4)

espín electrónico Propiedad del electrón que lo hace comportarse como si fuera un minúsculo magneto. El electrón se comporta como si estuviera girando sobre su eje; el espín del electrón está cuantizado. (Sección 6.7)

estado base Estado con la energía más baja o más estable. (Sección 6.3)

estado de transición (estructura activada) Arreglo particular de moléculas del reactivo y del producto en el punto de máxima energía en la etapa determinante de velocidad de una reacción. (Sección 14.5)

estado excitado Estado de mayor energía que el estado base. (Sección 6.3)

estados de la materia Las tres formas que la materia puede adoptar: sólido, líquido y gaseoso. (Sección 1.2)

estequiometría Relaciones entre las cantidades de reactivos y productos que participan en las reacciones químicas. (Capítulo 3: Introducción)

éster Compuesto orgánico que tiene un grupo OR ligado a uno carbonilo; es el producto de una reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol. (Sección 24.4)

esteroisómeros Compuestos que tienen la misma fórmula y arreglo de enlaces pero que difieren en los arreglos espaciales de los átomos. (Sección 23.4)

estratosfera Región de la atmósfera directamente arriba de la tropósfera. (Sección 18.1)

estructura activada (estado de transición) Arreglo particular de átomos encontrado en lo alto de la barrera de energía potencial a medida que procede una reacción de los reactivos a los productos. (Sección 14.5)

estructura cuaternaria Estructura de una proteína resultante del acumulamiento de varias cadenas proteínicas individuales en una forma final específica. (Sección 24.7)

estructura de alto espín Estructura cuyos electrones pueblan los orbitales *d* para dar el máximo número de electrones desapareados. (Sección 23.6)

estructura de banda Estructura electrónica de un sólido, que define los intervalos de energía permitidos para los electrones en un sólido. (Sección 12.7)

estructura de espín de baja energía Estructura metálica en la cual los electrones se aparean en orbitales de baja energía. (Sección 23.6)

estructura de Lewis Representación del enlace covalente en una molécula que se dibuja utilizando los símbolos de Lewis. Los pares electrónicos compartidos se muestran como líneas, y los pares electrónicos no compartidos se indican como pares de puntos. Solo se muestran los electrones de la capa de valencia. (Sección 8.3)

estructura electrónica Arreglo de electrones en un átomo o una molécula. (Capítulo 6: Introducción)

estructura metálica Ensamble de un ion metálico y las bases de Lewis ligadas a este. (Sección 23.2)

estructura primaria Secuencia de aminoácidos a lo largo de la cadena proteínica. (Sección 24.7)

estructura secundaria Manera en la cual una proteína es embobinada o torcida. (Sección 24.7)

estructura terciaria Forma global de una gran proteína, específicamente, la manera en la cual secciones de la proteína se pliegan sobre sí mismas o se entrelazan. (Sección 24.7)

estructuras de resonancia (formas de resonancia) Estructuras de Lewis individuales en casos donde dos o más estructuras de Lewis son igualmente buenas descripciones de una molécula individual. En tal caso, las estructuras se “promedian” para dar una descripción más exacta de la molécula real. (Sección 8.6)

etapa determinante de velocidad Etapa elemental más lenta en un mecanismo de reacción. (Sección 14.6)

éter Compuesto en el cual dos grupos hidrocarburos están enlazados a un oxígeno. (Sección 24.4)

exactitud Indicador de qué tan cerca del valor co-rrecto están las mediciones individuales.

expresión de la constante de equilibrio Expresión que describe la relación entre las concentraciones (o presiones parciales) de las sustancias presentes en un sistema en equilibrio. El numerador se obtiene multiplicando las concentraciones de las sustancias en el lado de los productos de la ecuación, cada una elevada a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación química. De manera similar, el denominador incluye las concentraciones de las sustancias en el lado de los reactivos de la ecuación. (Sección 15.2)

factor de conversión Proporción que relaciona la misma cantidad en dos sistemas de unidades y que se emplea para convertir las unidades de una medición. (Sección 1.6)

factor frecuencia (*A*) Término en la ecuación de Arrhenius que está relacionado con la frecuencia de colisión y la probabilidad de que las colisiones estén favorablemente orientadas para la reacción. (Sección 14.5)

fase cristalina líquida colestérica Cristal líquido formado a partir de moléculas discoidales planas alineadas a través de un apilamiento de los discos moleculares. (Sección 11.7)

fase cristalina líquida esmética Cristal líquido en el cual las moléculas están alineadas sobre sus largos ejes en capas, con los extremos de las moléculas también alineados. Existen varios tipos distintos de fases esméticas. (Sección 12.8)

fase cristalina líquida nemática Cristal líquido en el cual las moléculas están alineadas en la misma dirección general, a lo largo de sus ejes, pero en el cual los extremos de las moléculas no están alineados. (Sección 11.7)

fem estándar o potencial de celda estándar ($E°$) Fem de una celda cuando todos los reactivos están en condiciones estándar. (Sección 20.4)

ferrimagnetismo Forma de magnetismo en la cual los espines de electrones desapareados en diferentes tipos de iones apuntan en direcciones opuestas, pero no se eliminan completamente. (Sección 23.1)

ferromagnetismo Forma de magnetismo en la cual los espines de electrones desapareados se alinean paralelos entre sí. (Sección 23.1)

fisión Rompimiento de un gran núcleo en dos porciones más pequeñas. (Sección 21.6)

fórmula empírica Fórmula química que muestra los tipos de átomos y sus números relativos en una sustancia en las razones enteras posibles más pequeñas. (Sección 2.6)

fórmula estructural Fórmula que no solo muestra el número y los tipos de átomos en la molécula, sino también el arreglo (conexiones) de los átomos. (Sección 2.6)

fórmula molecular Fórmula química que indica el número real de átomos de cada elemento en una molécula de una sustancia. (Sección 2.6)

fórmula química Notación que emplea símbolos químicos con subíndices numéricos para expresar las proporciones relativas de átomos de los diferentes elementos en una sustancia. (Sección 2.6)

fosfolípido Forma de molécula lípida que contiene grupos fosfato con carga. (Sección 24.9)

fotodisociación Rompimiento de una molécula en dos o más fragmentos neutrales como resultado de la absorción de luz. (Sección 18.2)

fotoionización Eliminación de un electrón de un átomo o una molécula mediante la absorción de luz. (Sección 18.2)

fotón El más pequeño incremento (un cuanto) de energía radiante; un fotón de luz con frecuencia ν tiene una energía igual a $h\nu$. (Sección 6.2)

fotosíntesis Proceso que ocurre en las hojas de las plantas mediante el cual se utiliza la energía luminosa para convertir dióxido de carbono y agua en carbohidratos y oxígeno. (Sección 23.3)

fracción molar Proporción del número de moles de un componente de una mezcla al total de moles de todos los componentes; se abrevia X, con un subíndice para identificar el componente. (Sección 10.6)

frecuencia Número de veces por segundo que una longitud de onda completa pasa por un punto determinado. (Sección 6.1)

fuentes de energía renovable Energía como la solar, energía eólica (del viento) y energía hidroeléctrica derivadas de fuentes esencialmente inagotables. (Sección 5.8)

fuerza Un empuje o un tirón. (Sección 5.1)

fuerza dipolo-dipolo Fuerza significativa cuando las moléculas polares entran en contacto mutuo. La fuerza es de atracción cuando el extremo positivo de una molécula polar se aproxima al extremo negativo de otra. (Sección 11.2)

fuerza electromotriz (fem) Medida de la fuerza, o *presión eléctrica*, necesaria para completar una reacción electroquímica. La fuerza electromotriz se mide en volts: $1\ V = 1\ J/C$. También se le llama potencial de celda. (Sección 20.4)

fuerza ion-dipolo Fuerza que existe entre un ion y una molécula polar neutral que tiene un momento dipolar permanente. (Sección 11.2)

fuerzas de dispersión Fuerzas intermoleculares resultantes de las atracciones entre los dipolos inducidos. También se llaman fuerzas de dispersión de London. (Sección 11.2)

fuerzas intermoleculares Fuerzas de atracción de corto alcance que operan entre las partículas que son las unidades de una sustancia líquida o sólida. Estas mismas fuerzas también provocan licuefacción en los gases o su solidificación a bajas temperaturas y altas presiones. (Capítulo 11: Introducción)

función de estado Propiedad de un sistema que está determinada por su estado o condición y no por cómo se logró este; su valor queda establecido cuando se especifican la temperatura, presión, composición y forma física; P, V, T, E y H son funciones de estado. (Sección 5.2)

función de onda Descripción matemática de un estado de energía permitido (un orbital) para un electrón en el modelo mecánico cuántico del átomo; por lo general, se denota con la letra griega ψ. (Sección 6.5)

función de probabilidad radial Probabilidad de que el electrón se encuentre a una cierta distancia del núcleo. (Sección 6.6)

fusión Unión de dos núcleos ligeros para formar uno más masivo. (Sección 21.6)

gas Materia sin forma ni volumen fijos; se adapta al volumen y la forma de su contenedor. (Sección 1.2)

gas ideal Gas hipotético cuyos comportamientos de presión, volumen y temperatura están completamente descritos por la ecuación del gas ideal. (Sección 10.4)

gas natural Mezcla natural de compuestos hidrocarburos gaseosos constituidos por hidrógeno y carbono. (Sección 5.8)

gases invernadero Gases en una atmósfera que absorbe y emite radiación infrarroja (calor radiante), "atrapando" calor en la atmósfera. (Sección 18.2)

gases nobles Miembros del grupo 8A en la tabla periódica. (Sección 7.8)

geometría de dominio electrónico Arreglo tridimensional de los dominios electrónicos alrededor de un átomo de acuerdo con el modelo RPECV. (Sección 9.2)

geometría molecular Arreglo espacial de los átomos de una molécula. (Sección 9.2)

glucógeno Nombre general que se da a un grupo de polisacáridos de glucosa sintetizados en los mamíferos y que se emplean para almacenar la energía de los carbohidratos. (Sección 24.7)

glucosa Aldheído polihidroxi cuya fórmula es $CH_2OH(CHOH)_4CHO$; es el monosacárido más importante. (Sección 24.8)

gray (G_y) Unidad del SI para la dosis de radiación correspondiente a la absorción de 1 J de energía por kilogramo de material biológico; 1 Gy = 100 rad. (Sección 21.9)

grupo Elementos que se localizan en la misma columna de la tabla periódica; elementos dentro del mismo grupo o familia que exhiben similitudes en su comportamiento químico. (Sección 2.5)

grupo alquilo El que se forma eliminando un átomo de hidrógeno de un alcano. (Sección 25.3)

grupo carbonilo El enlace doble C = O, una característica típica de varios grupos funcionales orgánicos, como las cetonas y los aldheídos. (Sección 24.4)

grupo funcional Átomo o grupo de átomos que imparten propiedades químicas características a un compuesto orgánico. (Sección 24.1)

halógenos Miembros del grupo 7A en la tabla periódica. (Sección 7.8)

hélice alfa (α) Estructura proteínica en la cual la proteína está enrollada en forma de hélice con enlaces de hidrógeno entre los grupos C═O y N—H en las vueltas adyacentes. (Sección 24.7)

hibridación Mezcla de diferentes tipos de orbitales atómicos para producir un conjunto de orbitales híbridos equivalentes. (Sección 9.5)

hidración Solvatación cuando el disolvente es agua. (Sección 13.1)

hidrocarburos Compuestos constituidos exclusivamente de carbono e hidrógeno. (Sección 2.9)

hidrocarburos aromáticos Compuestos hidrocarburos que contienen un arreglo cíclico, plano, de átomos de carbono enlazados por enlaces σ y π deslocalizados. (Sección 24.2)

hidrofílico Que atrae el agua. Es frecuente emplear este término para describir un tipo de coloide. (Sección 13.6)

hidrofóbico Que repele el agua. Es frecuente utilizar este término para describir un tipo de coloide. (Sección 13.6)

hidrólisis Una reacción con agua. Cuando un catión o un anión reaccionan con agua, cambia el pH. (Secciones 16.9 y 24.4)

hidruros iónicos Compuestos formados cuando el hidrógeno reacciona con metales alcalinos y también con los más pesados alcalinotérreos (Ca, Sr y Ba); estos compuestos contienen el ion hidruro, H^-. (Sección 22.2)

hidruros metálicos Compuestos formados cuando el hidrógeno reacciona con metales de transición; estos compuestos contienen el ion hidruro, H^-. (Sección 22.2)

hidruros moleculares Compuestos formados cuando el hidrógeno reacciona con no metales y metaloides. (Sección 22.2)

hipótesis Explicación tentativa de una serie de observaciones o de una ley natural. (Sección 1.3)

hipótesis de Avogadro Enuncia que iguales volúmenes de gases a la misma temperatura y presión contienen igual número de moléculas. (Sección 10.3)

hoja beta Forma estructural de proteína en la cual dos cadenas de aminoácidos están hidrogenadas y unidas en una configuración tipo cremallera. (Sección 24.7)

hueco Vacante en la banda de valencia de un semiconductor, creado mediante dopaje. (Sección 12.7)

indicador Sustancia adicionada a una disolución que cambia de color cuando el soluto agregado ha reaccionado con todo el soluto presente en la disolución. El tipo más común de indicador es de ácido-base, cuyo color cambia como una función de pH. (Sección 4.6)

intercambio de iones Proceso mediante el cual los iones en una disolución son intercambiados por otros iones que se mantienen en la superficie de una resina intercambiadora de iones; el intercambio de un catión de agua dura como el Ca^{2+} por un catión de agua blanda como el Na^{2+} se emplea para suavizar el agua. (Sección 18.4)

interhalógenos Compuestos formados entre dos diferentes elementos halógenos. Algunos ejemplos son IBr y BrF_3. (Sección 22.4)

intermediario Sustancia formada en una etapa elemental de un mecanismo de varias etapas, la cual se

consume en otra etapa; no es un reactivo ni un producto final de la reacción global. (Sección 14.6)

ion Átomo o grupo de átomos (ion poliatómico) con carga eléctrica; los iones pueden adoptar carga positiva o negativa, dependiendo de si los átomos pierden electrones (volviéndose positivos) o los ganan (volviéndose negativos). (Sección 2.7)

ion complejo Ensamble de un ion metálico y las bases de Lewis (ligandos) enlazadas a él. (Sección 17.5)

ion hidronio (H_3O^+) Forma predominante del protón en disolución acuosa. (Sección 16.2)

ion hidruro Ion formado por la adición de un electrón a un átomo de hidrógeno: H^-. (Sección 7.7)

ion poliatómico Grupo de dos o más átomos cargados eléctricamente. (Sección 2.7)

iones espectadores Iones que resultan inalterados a través de una reacción y que aparecen en ambos lados de la ecuación iónica completa. (Sección 4.2)

isomerismo geométrico Forma de isomerismo en el cual los compuestos con el mismo tipo y número de átomos, y los mismos enlaces químicos, tienen diferentes arreglos espaciales de esos átomos y enlaces. (Secciones 23.4 y 24.4)

isomerismo óptico Tipo de isomerismo en el cual las dos formas de un compuesto (estereoisómeros) son imágenes especulares que no pueden superponerse. (Sección 23.4)

isómeros Compuestos cuyas moléculas tienen la misma composición global pero diferentes estructuras. (Secciones 2.9 y 23.4)

isómeros de vinculación Isómeros estructurales de compuestos de coordinación en los cuales un ligando difiere en su modo de enlazarse a un ion metálico. (Sección 23.4)

isómeros estructurales Compuestos que tienen la misma fórmula, pero difieren en los arreglos de enlace de los átomos. (Secciones 23.4 y 24.2)

isómeros por esfera de coordinación Isómeros estructurales de compuestos por coordinación en los cuales difieren los ligandos dentro de la esfera de coordinación. (Sección 23.4)

isótopos Átomos del mismo elemento que contienen diferentes números de neutrones y, por lo tanto, tienen distintas masas. (Sección 2.3)

joule (J) Unidad del SI de energía, $1\ kg-m^2/s^2$. Una unidad relacionada es la caloría: 4.184 J = 1 cal. (Sección 5.1)

levógiro o simplemente **levo** o ***l*** Término empleado para denominar una molécula quiral que hace girar hacia la izquierda (en sentido contrario a las manecillas del reloj) el plano de polarización de la luz con polarización plana. (Sección 24.4)

ley científica Enunciado verbal conciso o ecuación matemática que resume un amplio rango de observaciones y experiencias. (Sección 1.3)

ley de acción de masas Reglas mediante las cuales la constante de equilibrio se expresa en términos de las concentraciones de los reactivos y de los productos, de acuerdo con la ecuación química balanceada de la reacción. (Sección 15.2)

ley de Avogadro El volumen de un gas mantenido a temperatura y presión constantes es directamente proporcional al número de moles del gas. (Sección 10.3)

ley de Beer La luz absorbida por una sustancia (A) es igual al producto de su coeficiente de extinción (e), la longitud de la trayectoria a través de la cual la luz viaja (b), y la concentración molar de la sustancia (c): $A = \epsilon bc$. (Sección 14.2)

ley de Boyle Establece que a temperatura constante, el producto del volumen y la presión de una cantidad dada de gas es una constante. (Sección 10.3)

ley de Charles A presión constante, el volumen de una cantidad dada de gas es proporcional a la temperatura absoluta. (Sección 10.3)

ley de composición constante Establece que la composición elemental de un compuesto puro siempre es la misma, sin importar su fuente; también se le llama **ley de proporciones definidas**. (Sección 1.2)

ley de Dalton de las presiones parciales Establece que la presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones que cada gas ejercería si solo él estuviera presente. (Sección 10.6)

ley de Graham Establece que la velocidad de expulsión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molecular. (Sección 10.8)

ley de Henry Establece que la concentración de un gas en una disolución, S_g, es proporcional a la presión del gas sobre la disolución: $S_g = kP_g$. (Sección 13.3)

ley de Hess El calor expulsado en un proceso dado puede expresarse como la suma de los calores de varios procesos que, al sumarse, producen el proceso de interés. (Sección 5.6)

ley de proporciones definidas Establece que la composición elemental de una sustancia pura siempre es la misma, sin considerar su fuente; también se le llama **ley de composición constante**. (Sección 1.2)

ley de Raoult Establece que la presión parcial de un disolvente sobre una disolución, $P_{disolución}$, está dada por la presión de vapor del disolvente puro, $P^o_{disolvente}$, multiplicada por la fracción molar de un disolvente en la disolución, $X_{disolvente} : P_{disolución} = X_{disolvente}\, P^o_{disolvente}$. (Sección 13.5)

ley de velocidad Ecuación que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos (y algunas veces también de los productos). (Sección 14.3)

ligando Ion o molécula que coordina a un átomo o un ion metálicos para formar una estructura. (Sección 23.2)

ligando bidentado Ligando en el cual dos átomos vinculados están enlazados a un metal. (Sección 23.3)

ligando monodentado Ligando que enlaza al ion metálico por medio de un átomo donador individual. Ocupa una posición en la esfera de coordinación. (Sección 23.3)

ligando polidentado Ligado en el cual dos o más átomos donadores pueden coordinar al mismo ion metálico. (Sección 23.3)

lípido Molécula no polar derivada de glicerol y ácidos grasos que emplean los organismos para almacenar energía. (Sección 24.9)

líquido Materia que tiene un volumen particular pero no una forma específica. (Sección 1.2)

líquidos inmiscibles Líquidos que no se disuelven entre sí en un grado significativo. (Sección 13.3)

líquidos miscibles Líquidos que se mezclan en todas las proporciones. (Sección 13.3)

lluvia ácida Agua de lluvia que se ha vuelto excesivamente ácida debido a la absorción de óxidos contaminantes, en especial SO_3, producido por las actividades humanas. (Sección 18.2)

longitud de enlace Distancia entre los centros de dos átomos enlazados. (Sección 8.3)

longitud de onda Distancia entre puntos idénticos en ondas sucesivas. (Sección 6.1)

masa Medida de la cantidad de material en un objeto. Mide la resistencia de un objeto al moverse. En unidades del SI, la masa se mide en kilogramos. (Sección 1.4)

masa atómica Masa promedio de los átomos de un elemento en unidades de masa atómica (uma); numéricamente es igual a la masa en gramos de un mol del elemento. (Sección 2.4)

masa crítica Cantidad de material fisionable necesaria para mantener una reacción nuclear en cadena. (Sección 21.7)

masa fórmula Masa de la colección de átomos representada por una fórmula química. Por ejemplo, la masa fórmula del NO_2 (46.0 uma) es la suma de las masas de un átomo de nitrógeno y de dos átomos de oxígeno. (Sección 3.3)

masa molar Masa del mol de una sustancia en gramos; es numéricamente igual a la masa fórmula en unidades de masa atómica. (Sección 3.4)

masa molecular Masa de la colección de átomos representada por la fórmula química de una molécula. (Sección 3.3)

masa supercrítica Cantidad de material fisionable más grande que la masa crítica. (Sección 21.7)

materia Todo aquello que ocupa un espacio y que tiene masa; material físico del universo. (Sección 1.1)

mecanismo de reacción Esquema detallado, o modelo, de cómo ocurre la reacción; es decir, el orden en que se rompen y se forman los enlaces, así como los cambios en las posiciones relativas de los átomos a medida que la reacción procede. (Sección 14.6)

metales alcalinos Miembros del grupo 1A de la tabla periódica. (Sección 7.7)

metales alcanotérreos Miembros del grupo 2A de la tabla periódica. (Sección 7.7)

metales de bloques *f* Elementos lantánido y actínido en los cuales los orbitales 4*f* o 5*f* están parcialmente ocupados. (Sección 6.9)

metaloides Elementos que están sobre la línea diagonal que separa a los metales de los no metales en la tabla periódica; las propiedades de los metaloides son intermedias entre aquellas de los metales y los no metales. (Sección 2.5)

metalurgia Ciencia de la extracción de metales de sus fuentes naturales mediante la combinación de procesos químicos y físicos. También concierne a las propiedades y estructuras de metales y aleaciones. (Sección 23.1)

método científico Proceso general de avance del conocimiento científico mediante la realización de observaciones experimentales y la formulación de hipótesis, teorías y leyes. (Sección 1.3)

mezcla Combinación de dos o más sustancias, en la cual cada sustancia retiene su propia identidad química. (Sección 1.2)

mezcla racémica Mezcla de iguales cantidades de formas dextrógiras y levógiras de una molécula quiral. Una mezcla racémica no girará el plano de la luz polarizada. (Sección 23.4)

microestado Estado de un sistema en un instante particular; una de muchas posibles maneras energéticamente equivalentes de arreglar los componentes de

un sistema para lograr un estado particular. (Sección 19.3)

mineral Sustancia sólida inorgánica que existe en la naturaleza, como el carbonato de calcio, el cual se presenta como calcita. (Sección 23.1)

modelo de colisión Modelo de velocidades de reacción basado en la idea de que las moléculas deben colisionar para reaccionar; explica los factores que influyen en las velocidades de reacción en términos de la frecuencia de las colisiones, el número de colisiones con energías que exceden la energía de activación y la probabilidad de que las colisiones ocurran con orientaciones adecuadas. (Sección 14.5)

modelo de llave y cerradura Modelo de la acción de una enzima en el cual la molécula sustrato se muestra encajando específicamente en el sitio activo de la enzima. Se supone que al ligarse al sitio activo, el sustrato queda activado para la reacción. (Sección 14.7)

modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (RPECV) Modelo que explica los arreglos geométricos de los pares electrónicos, compartidos o no compartidos, alrededor de un átomo central en términos de las repulsiones entre pares electrónicos. (Sección 9.2)

modelo del mar electrónico Modelo para el comportamiento de electrones en metales. (Sección 12.4)

modelo nuclear Modelo del átomo con un núcleo que contiene protones y neutrones, y con electrones en el espacio exterior al núcleo. (Sección 2.2)

mol Colección de objetos en una cantidad dada por el número de Avogrado (6.022×10^{23}); por ejemplo, un mol de H_2O es 6.022×10^{23} moléculas de H_2O. (Sección 3.4)

molalidad Concentración de una disolución expresada como moles de soluto por kilogramo de disolvente; se abrevia *m*. (Sección 13.4)

molaridad Concentración de una disolución expresada como moles de soluto por litro de disolución; se abrevia *M*. (Sección 4.5)

molécula Combinación química de dos o más átomos. (Secciones 1.1 y 2.6)

molécula diatómica Molécula compuesta solo por dos átomos. (Sección 2.6)

molécula polar Molécula que tiene un momento dipolar no nulo. (Sección 8.4)

molecularidad Número de moléculas que participan como reactivos en una reacción elemental. (Sección 14.6)

momento Producto de la masa, *m*, y la velocidad, *v*, de un objeto. (Sección 6.4)

momento dipolar Medida de la separación y magnitud de las cargas positivas y negativas en las moléculas polares. (Sección 8.4)

monómeros Moléculas con bajas masas moleculares, las cuales pueden unirse (polimerizarse) para formar un polímero. (Sección 12.8)

monosacárido Azúcar simple, que usualmente contiene seis átomos de carbono. La unión de unidades monosacáridas mediante reacciones de condensación da por resultado la formación de polisacáridos. (Sección 24.8)

movimiento de rotación Movimiento de una molécula, similar al giro de un trompo. (Sección 19.3)

movimiento de traslación Movimiento en el cual una molécula completa se desplaza en una dirección definida. (Sección 19.3)

movimiento vibracional Movimiento de los átomos dentro de una molécula en la cual estos se mueven periódicamente acercándose y alejándose entre sí. (Sección 19.3)

nanomaterial Sólido cuyas dimensiones varían de 1 a 100 nm y cuyas propiedades difieren de aquellas de un material a granel con la misma composición. (Sección 12.1)

negro de carbono Forma microcristalina de carbono. (Sección 22.9)

neutrón Partícula eléctricamente neutra que se encuentra en el núcleo de un átomo; tiene aproximadamente la misma masa que un protón. (Sección 2.3)

no electrolito Sustancia que no se ioniza en agua y que, en consecuencia, da una disolución no conductora. (Sección 4.1)

nodo Puntos en un átomo en los cuales la densidad electrónica es cero. Por ejemplo, el nodo en un orbital 2*s* es una superficie esférica. (Sección 6.6)

nomenclatura química Reglas utilizadas para nombrar a las sustancias.

núcleo Porción muy pequeña y bastante densa de un átomo; tiene carga positiva, y está compuesta de protones y neutrones. (Sección 2.2)

nucleón Partícula encontrada en el núcleo de un átomo. (Sección 21.1)

nucleótido Compuestos formados a partir de una molécula de ácido fosfórico, una molécula de azúcar y una base de nitrógeno orgánico. Los nucleótidos forman polímeros lineales llamados ADN y ARN, los cuales participan en la síntesis de proteína y en la reproducción celular. (Sección 24.10)

número atómico Número de protones en el núcleo de un átomo de un elemento. (Sección 2.3)

número cuántico del espín magnético (m_s) Número cuántico asociado con el espín del electrón; puede tener los valores de $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. (Sección 6.7)

número de Avogadro (N_A) El número de átomos de ^{12}C en exactamente 12 g de ^{12}C; es igual a $6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$. (Sección 3.4)

número de coordinación Número de átomos adyacentes a los cuales un átomo está directamente enlazado. En una estructura, el número de coordinación del ion metálico es el número de átomos donadores a los cuales está ligado. (Secciones 12.37 y 24.2)

número de oxidación (estado de oxidación) Número entero positivo o negativo asignado, con base en un conjunto de reglas formales, a un elemento en una molécula o un ion; hasta cierto grado, refleja el carácter positivo o negativo de ese átomo. (Sección 4.4)

números mágicos Números de protones y neutrones que dan por resultado núcleos muy estables. (Sección 21.2)

ondas de materia Término utilizado para describir las características ondulatorias de una partícula en movimiento. (Sección 6.4)

orbital Estado de energía permitido de un electrón en un modelo mecánico cuántico del átomo; el término *orbital* también se emplea para describir la distribución espacial del electrón. Un orbital está definido por los valores de tres números cuánticos: *n*, *l* y m_l. (Sección 6.5)

orbital de antienlace molecular Orbital molecular en el cual la densidad electrónica está concentrada fuera de la región entre los dos núcleos de átomos ligados. Estos orbitales, denotados por σ^* o π^*, son menos estables (de más alta energía) que los orbitales de enlace molecular. (Sección 9.7)

orbital híbrido Orbital que resulta del mezclado de distintos tipos de orbitales atómicos en el mismo átomo. Por ejemplo, un híbrido sp^3 resulta del mezclado, o hibridación, de un orbital *s* y tres orbitales *p*. (Sección 9.5)

orbital molecular (OM) Estado permitido para un electrón en una molécula. De acuerdo con la teoría molecular-orbital, un orbital molecular es enteramente análogo a un orbital atómico, el cual es un estado permitido para un electrón en un átomo. La mayoría de los orbitales moleculares de enlace pueden clasificarse como σ o π, dependiendo de la disposición de la densidad electrónica con respecto al eje internuclear. (Sección 9.7)

orbital molecular de enlace Orbital molecular en el cual la densidad electrónica está concentrada en la región internuclear. La energía de un orbital molecular de enlace es más baja que la energía de los orbitales atómicos por separado que lo forman. (Sección 9.7)

orbital molecular sigma (σ) Orbital molecular que centra la densidad electrónica respecto a una línea imaginaria que pasa a través de los dos núcleos. (Sección 9.7)

orbital molecular pi (π) Orbital molecular que concentra la densidad electrónica en lados opuestos de una línea imaginaria que pasa a través del núcleo. (Sección 9.8)

orbitales de valencia Orbitales que contienen las capas externas de electrones de un átomo. (Capítulo 7: Introducción)

orden de enlace Número de pares electrónicos enlazados compartidos entre dos átomos, menos el número de pares electrónicos de antienlace: orden de enlace = (número de electrones ligados – número de electrones de antienlace)/2. (Sección 9.7)

orden de la reacción Potencia a la cual la concentración de un reactivo está elevada en una ley de velocidad. (Sección 14.3)

orden de reacción global La suma de los órdenes de reacción global de todos los reactivos que aparecen en la expresión de la velocidad, cuando esta puede expresarse como $k[A]^a[B]^b \ldots$ (Sección 14.3)

ósmosis Movimiento neto de disolvente, a través de una membrana semipermeable, hacia la disolución con mayor concentración de soluto. (Sección 13.5)

ósmosis inversa Proceso mediante el cual las moléculas del agua se mueven en alta presión a través de una membrana semipermeable de la disolución más concentrada a la menos concentrada. (Sección 18.4)

oxanión Anión poliatómico que contiene uno o más átomos de oxígeno. (Sección 2.8)

oxiácido Compuesto en el cual uno o más grupos OH, y posiblemente átomos de oxígeno adicionales, están ligados a un átomo central. (Sección 16.10)

oxidación Proceso en el cual una sustancia pierde uno o más electrones. (Sección 4.4)

óxido ácido (anhídrido ácido) Reacciona con una base para formar una sal, o con agua para formar un ácido. (Sección 22.5)

óxido básico (anhídrido básico) Óxido que reacciona con agua para formar una base, o con un ácido para formar una sal y agua. (Sección 22.5)

óxidos anfóteros e hidróxidos Óxidos e hidróxidos que solo son ligeramente solubles en agua, pero que se disuelven en disoluciones ácidas o básicas. (Sección 17.5)

ozono Nombre que recibe el O_3, un alótropo del oxígeno. (Sección 7.8)

par ácido-base conjugado Un ácido y una base, como el H_2O y el OH^-, que solo difieren por la presencia o la ausencia de un protón. (Sección 16.2)

par de enlace En una estructura de Lewis, un par de electrones que es compartido por dos átomos. (Sección 9.2)

par de no enlace En una estructura de Lewis, par de electrones asignado completamente a un átomo; también se le llama par solitario, par no enlazante o par no compartido. (Sección 9.2)

paramagnetismo Propiedad que manifiesta una sustancia cuando contiene uno o más electrones desapareados. Una sustancia paramagnética es introducida en un campo magnético. (Sección 9.8)

partes por billón (ppb) Concentración de una disolución en gramos de soluto por 10^9 gramos de disolución; igual a microgramos de soluto por litro de disolución para disoluciones acuosas. (*Nota:* En el campo de los análisis químicos se utiliza la nomenclatura del sistema numérico estadounidense; por ello, en vez de considerar que un billón es igual a un millón de millones, en el análisis químico, es igual a mil millones; 1 billón $= 1 \times 10^9$). (Sección 13.4)

partes por millón (ppm) Concentración de una disolución en gramos de soluto por 10^6 (millón) gramos de disolución; igual a miligramos de soluto por litro de disolución para disoluciones acuosas. (Sección 13.4)

partículas alfa Partículas que son idénticas al núcleo de helio-4, que consisten en dos protones y dos neutrones; símbolo ${}_2^4He$ o ${}_2^4\alpha$. (Sección 21.1)

partículas beta Electrones energéticos emitidos desde el núcleo, símbolo ${}_{-1}^{0}e$. (Sección 21.1)

partículas subatómicas Partículas, como los protones, neutrones y electrones, que son más pequeñas que un átomo. (Sección 2.2)

pascal (Pa) Unidad del SI de presión: 1 Pa = 1 N/m^2. (Sección 10.2)

periodo Fila de elementos que están en una línea horizontal en la tabla periódica. (Sección 2.5)

petróleo Combustible líquido natural compuesto de cientos de hidrocarburos y otros materiales orgánicos. (Sección 5.8)

pH El negativo del log de base 10 de la concentración del ion hidrógeno: $pH = -\log[H^+]$. (Sección 16.4)

pirometalurgia Proceso en el cual el calor convierte un mineral en la mena de una forma química a otra y, finalmente, en el metal libre. (Sección 23.2)

plástico Material que puede elaborarse en formas particulares mediante la aplicación de calor y presión. (Sección 12.8)

plástico termoestable Un plástico que, una vez formado en un molde particular, no se remodela fácilmente mediante la aplicación de calor y presión. (Sección 12.8)

plegado Proceso mediante el cual una proteína adopta su forma biológicamente activa. (Sección 24.7)

polaridad de enlace Medida del grado en que los electrones son compartidos desigualmente por dos átomos en un enlace químico. (Sección 8.4)

polarizabilidad Facilidad con la cual la nube de electrones de un átomo o una molécula se distorsiona por una influencia externa y, en consecuencia, induce un momento dipolar. (Sección 11.2)

polimerización por adición Ocurre por medio del acoplamiento de monómeros entre sí, sin que se forme ningún otro producto en la reacción. (Sección 12.8)

polimerización por condensación Polimerización en la cual las moléculas están unidas mediante reacciones por condensación. (Sección 12.8)

polímero Molécula larga de elevada masa molecular, formada al unir o polimerizar un gran número de moléculas de baja masa molecular. Las moléculas individuales que forman el polímero se llaman monómeros. (Secciones 12.1 y 12.8)

polipéptido Polímero de aminoácidos que tiene una masa molecular menor a 10,000. (Sección 24.7)

polisacárido Sustancia formada por muchas unidades monosacáridas unidas entre sí. (Sección 24.8)

porcentaje de ionización Porcentaje de una sustancia que experimenta ionización en disolución en agua. El término se aplica a disoluciones de ácidos y bases débiles. (Sección 16.6)

porcentaje de masa Número de gramos de soluto en cada 100 g de disolución. (Sección 13.4)

porcentaje de producción Proporción de la producción real (experimental) de un producto a su producción teórica (calculada), multiplicada por 100. (Sección 3.7)

porfirina Estructura derivada de la molécula porfina. (Sección 23.3)

potencial de celda Diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo en una celda electroquímica; se mide en volts: 1 V = 1 J/C. También se le llama fuerza electromotriz. (Sección 20.4)

potencial de reducción estándar (E°_{red}) Potencial de una reacción media de reducción en condiciones estándar, medido en relación con el electrodo estándar de hidrógeno. Un potencial de reducción estándar también se llama **potencial de electrodo estándar**. (Sección 20.4)

precipitado Sustancia insoluble que se forma en, y se separa de, una disolución. (Sección 4.2)

precisión Cercanía, o concordancia, entre las diversas mediciones de la misma cantidad; se refiere al carácter reproducible de una medición. (Sección 1.5)

presión Medida de la fuerza ejercida sobre una unidad de área. En química, con frecuencia la presión se expresa en unidades de atmósferas (atm) o torr: 760 torr = 1 atm; en unidades del SI, la presión se indica en pascales (Pa). (Sección 10.2)

presión atmosférica estándar Definida como 760 torr o, en unidades del SI, 101.325 kPa. (Sección 10.2)

presión crítica Presión a la cual un gas en su temperatura crítica se convierte al estado líquido. (Sección 11.4)

presión de vapor Presión ejercida por un vapor en equilibrio con su fase líquida o sólida. (Sección 11.5)

presión osmótica Presión que debe aplicarse a una disolución para detener la ósmosis del disolvente puro en la disolución. (Sección 13.5)

presión parcial Presión ejercida por un gas particular en una mezcla. (Sección 10.6)

primera ley de la termodinámica Enunciado que establece que la energía se conserva en cualquier proceso. Una manera de expresar la ley es afirmar que el cambio en la energía interna, ΔE, de un sistema en cualquier proceso es igual al calor, q, agregado al sistema, más el trabajo, w, efectuado sobre el sistema por su entorno: $\Delta E = q + w$. (Sección 5.2)

principio de exclusión de Pauli Establece que dos electrones en un átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos (n, l, m_l y m_s). Como corolario de este principio, se establece que no puede haber más de dos electrones en un orbital atómico. (Sección 6.7)

principio de incertidumbre Establece que existe una incertidumbre inherente en la precisión con la cual puede especificarse simultáneamente la posición y el momento de una partícula. Esta incertidumbre es significativa solo para partículas de masa extremadamente pequeña, como los electrones. (Sección 6.4)

principio de Le Châtelier Establece que cuando se perturba un sistema en equilibrio químico, las concentraciones relativas de los reactivos y los productos se desplazan, para así amortiguar parcialmente los efectos de la perturbación. (Sección 15.7)

proceso cal-sosa Método empleado en el tratamiento de agua a gran escala para reducir la dureza del agua mediante la eliminación de Mg^{2+} y de Ca^{2+}. Las sustancias adicionadas al agua son cal, CaO [o cal apagada, $Ca(OH)_2$], y sosa apagada, $NaCO_3$, en cantidades determinadas por las concentraciones de los iones no deseados. (Sección 18.4)

proceso de Hall-Héroult Proceso utilizado para obtener aluminio mediante la electrólisis del Al_2O_3 disuelto en criolita fundida, Na_3AlF_6. (Sección 20.9)

proceso de Ostwald Proceso industrial empleado para elaborar ácido nítrico a partir de amoniaco. El NH_3 se oxida catalíticamente mediante O_2 para formar NO; el NO en el aire se oxida a NO_2; el HNO_3 se forma en una reacción de desproporción cuando el NO_2 se disuelve en agua. (Sección 22.7)

proceso endotérmico Proceso en el cual un sistema absorbe calor de su entorno. (Sección 5.2)

proceso espontáneo Proceso que es capaz de avanzar en una dirección dada, como está escrita o descrita, sin necesidad de controlarse mediante una fuente externa de energía. Un proceso puede ser espontáneo a pesar de ser muy lento. (Sección 19.1)

proceso exotérmico Proceso en el cual un sistema libera calor a su entorno. (Sección 5.2)

proceso Haber Sistema de catálisis y condiciones de temperatura y presión, desarrollado por Fritz Haber y sus colaboradores, para la formación de NH_3 a partir de H_2 y N_2. (Sección 15.2)

proceso irreversible Proceso que no puede invertirse para restaurar al sistema y a su entorno a sus estados originales. Cualquier proceso espontáneo es irreversible. (Sección 19.1)

proceso isotérmico Aquel que ocurre a temperatura constante. (Sección 19.1)

proceso reversible Proceso que puede ir hacia adelante y hacia atrás entre estados a lo largo de exactamente la misma trayectoria; un sistema en equilibrio es reversible si el equilibrio puede desplazarse mediante una modificación infinitesimal de una variable como la temperatura. (Sección 19.1)

producción teórica Cantidad de producto que, según los cálculos, se formará cuando reaccione todo el reactivo limitante. (Sección 3.7)

producto Sustancia producida en una reacción química; aparece a la derecha de la flecha en una ecuación química. (Sección 3.1)

propiedad Característica que da a una muestra de materia su identidad única. (Sección 1.1)

propiedad coligativa Propiedad de un disolvente (disminución de la presión de vapor, disminución del punto de congelación, elevación del punto de ebullición, presión osmótica) que depende de la concentración total de las partículas de soluto presentes. (Sección 13.5)

propiedad extensiva Propiedad que depende de la cantidad de material considerada; por ejemplo, la masa o el volumen. (Sección 1.3)

propiedad intensiva Propiedad independiente de la cantidad de material considerado, por ejemplo, la densidad. (Sección 1.3)

propiedades físicas Propiedades que pueden medirse sin modificar la composición de una sustancia, por ejemplo, color o punto de congelación. (Sección 1.3)

propiedades químicas Propiedades que describen la descomposición de una sustancia y su reactividad; describen cómo la sustancia reacciona o cambia para convertirse en otras sustancias. (Sección 1.3)

protección catódica Una manera de proteger un metal de la corrosión haciéndolo el cátodo en una celda voltaica. Esto se logra si se coloca un metal más fácil de oxidar, que sirve como ánodo, al metal que desea protegerse. (Sección 20.8)

proteína Biopolímero formado de aminoácidos. (Sección 24.7)

protio El isótopo más común del hidrógeno. (Sección 22.2)

protón Partícula subatómica con carga positiva que se encuentra en el núcleo de un átomo. (Sección 2.3)

punto de ebullición normal Punto de ebullición a 1 atm de presión. (Sección 11.5)

punto de equivalencia Punto en una titulación en el cual el soluto adicionado reacciona completamente con el soluto presente en la disolución. (Sección 4.6)

punto de fusión normal Punto de fusión a 1 atm de presión. (Sección 11.6)

punto triple Temperatura a la cual las fases sólida, líquida y gaseosa coexisten en equilibrio. (Sección 11.6)

puntos de red Puntos en un cristal que tienen entornos idénticos. (Sección 12.2)

química Disciplina científica que estudia la composición, las propiedades y las transformaciones de la materia. (Capítulo 1: Introducción)

química orgánica Estudio de los compuestos que contienen carbono, por lo general, enlaces carbono-carbono. (Sección 2.9; Capítulo 24: Introducción)

química verde Química que promueve el diseño y la aplicación de productos químicos y procesos que son compatibles con la salud humana y que preservan el ambiente. (Sección 18.5)

quiral Término que describe a una molécula o un ion que no puede superponerse sobre su imagen especular. (Secciones 23.4 y 24.5)

rad Medida de la energía absorbida de la radiación por el tejido u otro material biológico; 1 rad = transferencia de 1 x 10^{-2} J de energía por kilogramo de material. (Sección 21.9)

radiación electromagnética (energía radiante) Forma de energía que tiene características ondulatorias y que se propaga a través del vacío a la típica velocidad de 3.00×10^8 m/s. (Sección 6.1)

radiación gamma Radiación electromagnética energética que emana del núcleo de un átomo radiactivo. (Sección 21.1)

radiación ionizante Radiación con suficiente energía para eliminar un electrón de una molécula, y por lo tanto, ionizarla. (Sección 21.9)

radiación no ionizante Radiación que carece de suficiente energía para eliminar un electrón de una molécula. (Sección 21.9)

radiactivo Que tiene **radiactividad**, desintegración espontánea de un núcleo atómico inestable acompañada de emisión de radiación. (Sección 2.2; Capítulo 21: Introducción)

radical libre Sustancia con uno o más electrones desapareados. (Sección 21.9)

radio atómico Estimación del tamaño de un átomo. Véase **radio atómico de enlace**. (Sección 7.3)

radio atómico de enlace El radio de un átomo se define por las distancias que lo separan de otros átomos a los cuales está químicamente enlazado. (Sección 7.3)

radioisótopo Isótopo que es radiactivo; es decir, que experimenta cambios nucleares con la emisión de radiación. (Sección 21.1)

radionucleido Nucleido radiactivo. (Sección 21.1)

radiotrazador Radioisótopo que puede emplearse para rastrear la trayectoria de un elemento en un sistema químico. (Sección 21.5)

raíz de la velocidad cuadrática media (μ) Raíz cuadrada del promedio de las velocidades al cuadrado de las moléculas del gas en una muestra de gas. (Sección 10.7)

rayos catódicos Haces de electrones que se producen cuando se aplica alto voltaje a electrodos en un tubo al vacío. (Sección 2.2)

reacción bimolecular Reacción elemental que involucra a dos moléculas. (Sección 14.6)

reacción de intercambio (metátesis) Reacción entre compuestos que al escribirse como una ecuación molecular involucra el intercambio de iones entre los dos reactivos. (Sección 4.2)

reacción de metátesis (intercambio) Reacción en la cual dos sustancias reaccionan por medio de un intercambio de sus iones componentes: $AX + BY \longrightarrow AY + BX$. Las reacciones de precipitación y neutralización ácido-base son ejemplos de reacciones de metátesis. (Sección 4.2)

reacción de neutralización Proceso en el cual un ácido y una base reaccionan en cantidades estequiométricamente equivalentes; la reacción de neutralización entre un ácido y un hidróxido metálico produce agua y una sal. (Sección 4.3)

reacción de oxidación-reducción (rédox) Reacción química en la cual cambian los estados de oxidación de ciertos átomos. (Sección 4.4; Capítulo 20: Introducción)

reacción de precipitación Reacción que ocurre entre sustancias en disolución en la cual uno de los productos es insoluble. (Sección 4.2)

reacción de primer orden Reacción en la cual la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de un reactivo individual, elevada a la primera potencia. (Sección 14.4)

reacción de segundo orden Reacción en la cual el orden de la reacción global (la suma de los exponentes del término de concentración) en la ley de velocidad es 2. (Sección 14.4)

reacción elemental Proceso en un reacción química que ocurre en un evento o una etapa individual. Una reacción química global consiste en una o más reacciones o etapas elementales. (Secciones 14.6)

reacción en cadena Serie de reacciones en la cual una reacción inicia la siguiente. (Sección 21.7)

reacción media Ecuación para una oxidación o reducción que explícitamente muestra a los electrones participantes, por ejemplo, $Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$. (Sección 20.2)

reacción por adición Reacción en la cual un reactivo se adiciona a los dos átomos de carbono de un enlace múltiple carbono-carbono. (Sección 24.3)

reacción por combinación Reacción química en la cual dos o más sustancias se combinan para formar un producto individual. (Sección 3.2)

reacción por combustión Reacción química que procede con la evolución del calor y usualmente también una flama; la mayor parte de la combustión implica una reacción con oxígeno, como al encender un cerillo. (Sección 3.2)

reacción por condensación Reacción química en la cual una pequeña molécula (como una molécula de agua) se rompe por la reacción entre dos moléculas. (Secciones 12.6 y 22.8)

reacción por descomposición Reacción química en la cual un compuesto individual reacciona para dar dos o más productos. (Sección 3.2)

reacción por desplazamiento Proceso en el cual un elemento reacciona con un compuesto, desplazándole un elemento. (Sección 4.4)

reacción por electrólisis Reacción en la cual una reacción rédox no espontánea es producida por el paso de corriente por un potencial eléctrico externo suficiente. Los dispositivos en los que ocurren las reacciones por electrólisis se llaman celdas electrolíticas. (Sección 20.9)

reacción rédox (oxidación-reducción) Reacción en la cual ciertos átomos experimentan cambios en estados de oxidación. La sustancia que se incrementa en estado de oxidación se oxida; la sustancia que disminuye en estado de oxidación se reduce. (Sección 4.4; Capítulo 20: Introducción)

reacción termonuclear Otro nombre para las reacciones de fusión; reacciones en las cuales dos núcleos ligeros se unen para formar uno más masivo. (Sección 21.8)

reacción trimolecular Reacción elemental que involucra a tres moléculas. Son raras las reacciones trimoleculares. (Sección 14.6)

reacción unimolecular Reacción elemental que involucra una molécula individual. (Sección 14.6)

reacciones por sustitución Reacciones en las cuales un átomo (o grupo de átomos) reemplaza a otro átomo (o grupo) dentro de una molécula; las reacciones por sustitución son típicas en alcanos e hidrocarburos aromáticos. (Sección 24.3)

reacciones químicas Procesos en los cuales una o más sustancias se convierten en otras sustancias; también se les llama **cambios químicos**. (Sección 1.3)

reactivo Sustancia de partida en una reacción química; aparece a la izquierda de la flecha en una ecuación química. (Sección 3.1)

reactivo limitante Reactivo presente en la cantidad estequiométrica más pequeña en una mezcla de reactivos; la cantidad de producto que se puede formar está limitada por el completo consumo del reactivo limitante. (Sección 3.7)

red centrada en el cuerpo Red cristalina en la cual los puntos de red se localizan en el centro y en las esquinas de cada celda unitaria. (Sección 12.2)

red centrada en las caras Red cristalina en la cual los puntos de red están localizados en las caras y esquinas de cada celda unitaria. (Sección 12.2)

red cristalina Red imaginaria de puntos en los cuales puede creerse que reside el patrón repetitivo de un sólido, de manera que se obtenga la estructura del cristal. El patrón puede ser un átomo individual o un grupo de átomos. Cada punto de la red representa un entorno idéntico en el cristal. (Sección 12.2)

red primitiva Red cristalina en la cual los puntos de red solo se localizan en las esquinas de cada celda unitaria. (Sección 12.2)

reducción Proceso en el cual una sustancia gana uno o más electrones. (Sección 4.4)

regla de Hund Establece que los electrones ocupan los orbitales degenerados de manera que se maximiza el número de electrones con el mismo espín. En otras palabras, cada orbital tiene un electrón colocado en él antes de que ocurra el apareamiento de electrones en los orbitales. (Sección 6.8)

regla del octeto Establece que los átomos ligados tienden a poseer o a compartir un total de ocho electrones de valencia. (Sección 8.1)

rem Medida del daño biológico causado por radiación; rem = rad × RBE. (Sección 21.9)

sal Compuesto iónico que se forma reemplazando uno o más hidrógenos de un ácido por otros cationes. (Sección 4.3)

salinidad Medida del contenido de sal del agua de mar, salmuera o agua salobre. Es igual a la masa en gramos de sales disueltas presentes en 1 kg de agua de mar. (Sección 18.3)

saponificación Hidrólisis de un éster en presencia de una base. (Sección 24.4)

segunda ley de la termodinámica Enunciado de nuestra experiencia de que existe una dirección para que los eventos ocurran en la naturaleza. Cuando un proceso sucede espontáneamente en una dirección, es no espontáneo en la dirección inversa. Es posible establecer la segunda ley en diversas formas, pero todas ellas se refieren a la misma idea sobre espontaneidad. Uno de los enunciados más comunes encontrados en contextos químicos es que en cualquier proceso espontáneo la entropía del universo aumenta. (Sección 19.2)

semiconductor elemental Material semiconductor compuesto solo de un elemento. (Sección 12.7)

serie de actividad Lista de metales en orden decreciente de su facilidad de oxidación. (Sección 4.4)

serie de desintegración nuclear Serie de reacciones nucleares que inicia con un núcleo inestable y termina con uno estable; también se le llama **serie radiactiva**. (Sección 21.2)

serie estequiométrica Lista de ligandos ordenados por sus habilidades para romper los orbitales *d* de energía (empleando la terminología del modelo cristalino de campo). (Sección 23.6)

serie isolectrónica Serie de átomos, iones o moléculas que tienen el mismo número de electrones. (Sección 7.3)

serie radiactiva Serie de reacciones nucleares que inicia con un núcleo inestable y termina con uno estable. También se le llama **serie de desintegración nuclear**. (Sección 21.2)

silicatos Compuestos que contienen silicio y oxígeno, estructuralmente basados en el tetraédrico SiO_4. (Sección 22.10)

sílice Nombre común para el dióxido de silicio. (Sección 22.4)

símbolo de Lewis (símbolo punto-electrón) Símbolo químico para un elemento, con un punto para cada electrón de valencia. (Sección 8.1)

sistema En termodinámica, la porción del universo aislada para su estudio. Se debe ser cuidadoso al establecer exactamente el contenido del sistema y la posible transferencia de energía que pueda tener con su entorno. (Sección 5.1)

sistema métrico Sistema de medición empleado en ciencia y en la mayoría de los países. El metro y el gramo son ejemplos de unidades métricas. (Sección 1.4)

sitio activo Sitio específico en un catalizador heterogéneo o en una enzima donde ocurre la catálisis. (Sección 14.7)

sólido Materia que tiene una forma y un volumen definidos. (Sección 1.2)

sólido amorfo Sólido cuyo arreglo molecular pierde el patrón de regularidad de un cristal. (Sección 12.2)

sólido cristalino (cristal) Sólido cuyo arreglo interno de átomos, moléculas o iones tiene un patrón que se repite regularmente en cualquier dirección a través del sólido. (Sección 12.2)

sólidos de red covalente Sólidos en los cuales los elementos que forman la red tridimensional están unidos mediante enlaces covalentes. (Sección 12.1)

sólidos iónicos Sólidos compuestos por iones. (Sección 12.1)

sólidos metálicos Sólidos que están compuestos de átomos metálicos. (Sección 12.1)

sólidos moleculares Sólidos compuestos de moléculas. (Secciones 12.1 y 12.6)

solubilidad Cantidad de una sustancia que se disuelve en una cantidad dada de disolvente a una temperatura dada para formar una disolución saturada. (Secciones 4.2 y 13.2)

soluto Sustancia disuelta en un disolvente para formar una disolución; normalmente es el componente de una disolución presente en la menor cantidad. (Sección 4.1)

solvatación Acumulación de moléculas disolventes alrededor de una partícula de soluto. (Sección 13.1)

subcapa Uno o más orbitales con el mismo conjunto de números cuánticos n y l. Por ejemplo, se habla de la subcapa $2p$ ($n = 2, l = 1$), la cual está compuesta de tres orbitales ($2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$). (Sección 6.5)

sustancia pura Materia que tiene una composición fija y distintas propiedades. (Sección 1.2)

sustrato Sustancia que experimenta una reacción en el sitio activo en una enzima. (Sección 14.7)

tabla periódica Arreglo de elementos en orden creciente de su número atómico, con los elementos con propiedades similares colocados en columnas verticales. (Sección 2.5)

temperatura crítica La más alta temperatura a la cual es posible convertir la forma gaseosa de una sustancia a un líquido. La temperatura crítica se incrementa con un aumento en la magnitud de las fuerzas intermoleculares. (Sección 11.4)

temperatura y presión estándar (TPS) Definidos como 0 °C y 1 atm; con frecuencia se consideran las condiciones de referencia para un gas. (Sección 10.4)

tensión superficial Atracción intermolecular, cohesiva, causante de que un líquido minimice su área superficial. (Sección 11.3)

teoría Modelo probado o propuesta que explica satisfactoriamente un cierto conjunto de fenómenos. (Sección 1.3)

teoría cinética molecular Conjunto de suposiciones sobre la naturaleza de los gases. Estas, cuando se trasladan a su forma matemática, conducen a la ecuación del gas ideal. (Sección 10.7)

teoría de enlace de valencia Modelo de enlace químico en el cual un enlace de un par electrónico se forma entre dos átomos mediante el traslape de sus orbitales. (Sección 9.4)

teoría del campo cristalino Teoría que explica los colores y las propiedades magnéticas, entre otras, de estructuras metálicas de transición en términos del rompimiento de las energías de los orbitales *d* del ion metálico, mediante la interacción electrostática con los ligandos. (Sección 23.6)

teoría molecular-orbital Teoría que explica los estados permitidos para los electrones en las moléculas. (Sección 9.7)

tercera ley de la termodinámica Establece que la entropía de un sólido cristalino puro en el cero absoluto es cero: $S(0 \text{ K}) = 0$. (Sección 19.3)

termodinámica Estudio de la energía y su transformación. (Capítulo 5: Introducción)

termoplástico Material polimérico que fácilmente puede remodelarse mediante la aplicación de calor y presión. (Sección 12.8)

termoquímica Relación entre las reacciones químicas y los cambios de energía. (Capítulo 5: Introducción)

titulación Reacción de una disolución de concentración desconocida con una de concentración conocida (una disolución estándar). (Sección 4.6)

torr Unidad de presión (1 torr = 1 mm Hg). (Sección 10.2)

trabajo Movimiento de un objeto contra alguna fuerza. (Sección 5.1)

trabajo presión-volumen (*PV*) Trabajo efectuado por la expansión de un gas contra una presión resistiva. (Sección 5.3)

transición *d-d* La transición de un electrón en un compuesto metálico de transición a partir de un orbital *d* de baja energía a un orbital *d* de alta energía. (Sección 23.6)

transmutación nuclear Conversión de un tipo de núcleo a otro. (Sección 21.3)

traslape Grado en el cual los orbitales atómicos en diferentes átomos comparten la misma región del espacio. Cuando el traslape entre dos orbitales es grande, puede formarse un fuerte enlace. (Sección 9.4)

trayectoria libre media Distancia promedio que recorre una molécula de gas entre colisiones. (Sección 10.8)

tritio Isótopo del hidrógeno cuyo núcleo contiene un protón y dos neutrones. (Sección 22.2)

troposfera Región de la atmósfera terrestre que se extiende de la superficie hasta unos 12 km de altura. (Sección 18.1)

unidad de masa atómica (uma) Unidad basada en el valor de exactamente 12 uma para la masa del isótopo de carbono que tiene seis protones y seis neutrones en el núcleo. (Secciones 2.3 y 3.3)

unidades del SI Unidades métricas preferidas para el trabajo científico. (Sección 1.4)

valor de combustible Energía liberada por la combustión de 1 g de una sustancia. (Sección 5.8)

vapor Estado gaseoso de cualquier sustancia que normalmente existe como líquido o sólido. (Sección 10.1)

vectores de red Los vectores ***a***, ***b*** y ***c*** que definen una red cristalina. La posición de cualquier punto de red en un cristal puede representarse sumando múltiplos enteros de los vectores de red. (Sección 12.2)

velocidad de reacción Medida de la disminución en concentración de un reactivo o del incremento en concentración de un producto en el tiempo. (Sección 14.2)

velocidad instantánea Velocidad de reacción, en un momento determinado, opuesta a la velocidad promedio durante un intervalo de tiempo. (Sección 14.2)

vida media Tiempo requerido para la concentración de una sustancia reactiva para disminuir a la mitad su valor original; tiempo requerido para el decaimiento de la mitad de una muestra de un radioisótopo particular. (Sección 14.4 y 21.4)

vidrio Sólido amorfo formado por la fusión de SiO_2, CaO y Na_2O. También pueden emplearse otros óxidos para formar vidrios con distintas características. (Sección 22.10)

viscosidad Medida de la resistencia de los líquidos para fluir. (Sección 11.3)

volátil Tendencia a evaporarse fácilmente. (Sección 11.5)

vulcanización Proceso de reticulación de cadenas de polímeros en hule. (Sección 12.6)

watt Unidad de potencia; 1 W = 1 J/s. (Sección 20.5)

CRÉDITOS DE FOTOGRAFÍAS Y DE ARTE

CAPÍTULO 1: CO01 J. Hester/NASA **1.2b** Francis G. Mayer/Corbis **1.2c** Shutterstock **1.3** Eric Schrader - Pearson Science **1.7** Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc. **1.8b** Richard Megna/Fundamental Photographs **1.11a** Pearson Education **1.11b-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **1.12a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **1.14a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **1.15** Eric Schrader - Pearson Science **1.20** AP Photo/Paul Sancya **1.22** Dwight Cendrowski/Cree, Inc. **p. 23** Sidney Harris **p. 34** (arriba) sciencephotos/Alamy **p. 34** (en medio) Shutterstock

CAPÍTULO 2: CO02 Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc. **2.1** Corbis/Bettmann **2.2** Wilson Ho/University of California Irvine **2.3a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **2.6** Radium Institute/Emilio Segre Archives **2.7** Reserve Bank of New Zealand **2.16a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **2.17** University of California Berkeley/Emilio Segre Archives **2.23** Eric Schrader - Pearson Science

CAPÍTULO 3: CO03 Shutterstock **3.1** Jean-Loup Charmet/SPL/Photo Researchers, Inc. **3.4** Shutterstock **3.6a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **3.7** Donald Johnston/Getty Images **3.8** Richard Megna/Fundamental Photographs **3.10** Richard Megna/Fundamental Photographs **p. 110** Richard Megna/Fundamental Photographs

CAPÍTULO 4: CO04 Macduff Everton/Getty Images **4.2a-c** Eric Schrader - Pearson Science **4.4a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **4.5** Eric Schrader - Pearson Education **4.8** Eric Schrader - Pearson Science **4.9a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **4.10** Eric Schrader - Pearson Science **4.11c** iStockphoto **4.12a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **4.13a-c** Eric Schrader - Pearson Science **4.14a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **4.15** AP Photo/Jim Cole **4.16a-c** Pearson Education **4.17a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **4.19a-d** Richard Megna/Fundamental Photographs **p. 154** Richard Megna/Fundamental Photographs

CAPÍTULO 5: CO05 Paulo Fridman/Bloomberg por medio de Getty Images **5.8a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **5.14a-b** Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc. **5.15** Corbis/Bettmann **5.20** iStockphoto **5.24** Eric Schrader - Pearson Science **p. 196** James Urbach/Photolibrary

CAPÍTULO 6: CO06 Gary Corbett/AGE Photostock **6.1** Pal Hermansen/Getty Images **6.8** Emilio Segre Archives **6.10a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **6.13** Dr. Nicola Pinna **6.14** Emilio Segre Archives **6.28** Medical Body Scans/Photo Researchers, Inc. **p. 240** (arri- ba a la izquierda) iStockphoto **p. 240** (abajo) Getty Images **p. 240** (derecha) iStockphoto

CAPÍTULO 7: CO07 Steven Puetzer/Getty Images **7.13** iStockphoto **7.15b** Richard Megna/Fundamental Photographs **7.16** SPL/Photo Researchers, Inc. **7.17a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **7.18** Andrew Lambert Photography/Photo Researchers, Inc. **7.19** Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc. **7.20a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **7.21a-b** David Taylor/Photo Researchers, Inc. **7.21c** Andrew Lambert Photography/Photo Researchers, Inc. **7.22** iStockphoto **7.23** Write Stuff Syndicate **7.24** Richard Megna/Fundamental Photographs **7.25** Eric Schrader - Pearson Science **7.27** Richard Megna/Fundamental Photographs

CAPÍTULO 8: 8.1 Shutterstock **8.16** Bettmann/Corbis

CAPÍTULO 9: CO09 Richard Megna/Fundamental Photographs **9.5a-c** Kristen Brochmann/Fundamental Photographs **9.29** Science Photo Library RF/Photolibrary **9.45** Richard Megna/Fundamental Photographs **9.47** Michael Graetzel

CAPÍTULO 10: CO10 NASA **10.4** Pearson Education **10.12** Andrew Putler/Redferns/Getty Images **10.20b** Richard Megna/Fundamental Photographs

CAPÍTULO 11: CO11 Tongro Image Stock/AGE Fotostock **11.1** Bharat Bhushan/Ohio State University **11.2a** Leslie Garland Picture Library/Alamy **11.2b** Dorling Kindersley **11.2c** Dennis "S.K", con licencia de Creative Commons. http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/ **p. 433** Bill Waterson/Universal Press Syndicate **11.11** Ted Kinsman/Photo Researchers, Inc. **11.12** Eric Schrader - Pearson Science **11.17** Kristen Brochmann/Fundamental Photographs **11.19** Richard Megna/Fundamental Photographs **11.31a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **11.35** REUTERS/Yuriko Nakao **p. 458** Richard Megna/Fundamental Photographs

CAPÍTULO 12: 12.2a iStockphoto **12.2b** Dorling Kindersley Media Library **12.10** Eric Schrader - Pearson Science **12.16** DoITPoMS Micrograph Library, University of Cambridge **12.19a** Katharine "GoldenRuby" **12.19b** Anne Hansel **12.25** iStockphoto **12.34** Grace Harbor Industries **12.36** Richard Megna/Fundamental Photographs **12.43** Horst Weller **12.44** Horst Weller **12.45** Photo por Vassil. (666vassil@ orange.fr) **12.46** The Royal Institution of Great Britain/Bridgeman **p. 504 (enmedio)** iStockphoto **p. 504 (abajo)** Jinghong Li

CAPÍTULO 13: 13.5 Tom Bochsler - Pearson Education **13.6a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **13.7** Richard Megna/Fundamental Photographs **13.9a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **13.10** Richard Megna/Fundamental Photographs **13.16** Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc. **13.28** Richard Megna/Fundamental Photographs **13.29b** Shutterstock **13.33** Oliver Meckes & Nicole Ottawa/Photo Researchers, Inc.

CAPÍTULO 14: CO14 Philippe Plailly/SPL/Photo Researchers, Inc. **14.1a** Michael S. Yamashita/Corbis **14.1b-c** Shutterstock **14.2a** Michael Dalton/Fundamental Photographs **14.2b** Richard Megna/Fundamental Photographs **14.13** Richard Megna/Fundamental Photographs **14.22a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **14.26** Richard Megna/Fundamental Photographs **14.30** Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.

CAPÍTULO 15: 15.1a-c Richard Megna/Fundamental Photographs **15.4** iStockphoto **p. 631** Dominio público **15.13a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs

CAPÍTULO 16: CO16 Charles Mann **16.6** Richard Megna/Fundamental Photographs **16.8a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **16.10a-d** Eric Schrader - Pearson Science **16.14** Eric Schrader - Pearson Science **16.15** Richard Megna/Fundamental Photographs **p. 694** Eric Schrader - Pearson Science

CAPÍTULO 17: CO17 Corbis/Photolibrary **17.1** EMD Chemicals **17.5 P.** Motta and S. Corer/SPL/Photo Researchers, Inc. **17.18** Pacific Stock/Photolibrary **17.20a-c** Eric Schrader - Pearson Science **17.21a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **17.22a-c** Richard Megna/Fundamental Photographs **p. 740** Richard Megna/Fundamental Photographs

CAPÍTULO 18: CO18 Shutterstock **18.2** iStockphoto **18.5** Karin Jackson/U.S. Air Force/USGS **18.6** NASA **18.7** National Atmospheric Deposition Program **18.8a** Hulton Archive/Getty Images **18.8b** Dan Breckwoldt/iStockphoto **18.19** E. I. Dupont de Nemours & Co**, 18.21** Vestergaard Frandsen **18.22** Sheila Terry/SPL/Photo Researchers, Inc. **18.23** Los Angeles Department of Water and Power

CAPÍTULO 19: 19.3a-b Michael Dalton/Fundamental Photographs **19.7** Osterreichische Zentralbibliothek für Physik **19.12a** GM Pictures/Alamy **19.12b** Ben Levy - RapidRepair.com **19.15** Manuscripts & Archives - Yale University Library

CAPÍTULO 20: CO20 Shutterstock **20.1a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **20.2a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **20.3a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **20.4** Richard Megna/Fundamental Photographs **20.7** iStockphoto **20.13** Michael Faraday, oil, por Thomas Phillips **20.28** Oberlin College Archives

CAPÍTULO 21: CO21 JPL/NASA **21.5** Brookhaven National Laboratory **21.8** Don Murray/Getty Images **21.11** Drs. Suzanne Baker, William Jagust y Susan Landau **21.17** Los Alamos National Laboratory **21.20** Idaho National Laboratory **21.26** Environmental Protection Agency

CAPÍTULO 22: CO22 Feng Yu/Fotolia **22.5a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **22.8** Pearson Education **22.10a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **22.11** NASA/Johnson Space Center **22.12** Prof. Carl Djerassi **22.13** Shutterstock **22.14a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **22.15** Maksym Gorpenyuk/Fotolia **22.17** Corbis RF/Alamy **22.19** Paul Silverman/Fundamental Photographs **22.20a-b** Kristen Brochmann/Fundamental Photographs **22.24a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **22.25a-b** Pearson Education **22.27** Richard Megna/Fundamental Photographs **22.30** United States Geological Service **22.31** Shutterstock **22.32** Eric Schrader - Pearson Science **22.35** National Institute for Occupational Safety and Health

CAPÍTULO 23: **CO23** fotografía y restauración por Jamie Rife - Rife Glass **23.3** Richard Megna/Fundamental Photographs **23.6** Joel Arem/Photo Researchers, Inc. **23.7** Richard Megna/Fundamental Photographs **23.8a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **23.20a-b** Richard Megna/Fundamental Photographs **23.24** Richard Megna/Fundamental Photographs **23.26** Dr. Nigel J. Forrow **23.35a-c** Eric Schrader - Pearson Science **p. 997** Shurterstock **p. 1000** (izquierda) Eric Schrader - Pearson Science **p. 1000** (derecha) Eric Schrader - Pearson Science

CAPÍTULO 24: **CO24** Shutterstock **24.6** Shutterstock **24.13a-b** Eric Schrader - Pearson Science **24.19** Eric Schrader – Pearson Science

ÍNDICE

Factores de conversión y relaciones útiles

Longitud

Unidad del SI: metro (m)

$$1 \text{ km} = 0.62137 \text{ mi}$$
$$1 \text{ mi} = 5280 \text{ ft}$$
$$= 1.6093 \text{ km}$$
$$1 \text{ m} = 1.0936 \text{ yd}$$
$$1 \text{ in.} = 2.54 \text{ cm (exactly)}$$
$$1 \text{ cm} = 0.39370 \text{ in.}$$
$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

Masa

Unidad del SI: kilogramo (kg)

$$1 \text{ kg} = 2.2046 \text{ lb}$$
$$1 \text{ lb} = 453.59 \text{ g}$$
$$= 16 \text{ oz}$$
$$1 \text{ amu} = 1.660538782 \times 10^{-24} \text{ g}$$

Temperatura

Unidad del SI: Kelvin (K)

$$0 \text{ K} = -273.15 \text{ °C}$$
$$= -459.67 \text{ °F}$$
$$\text{K} = \text{°C} + 273.15$$
$$\text{°C} = \tfrac{5}{9}(\text{°F} - 32°)$$
$$\text{°F} = \tfrac{9}{5}\text{°C} + 32°$$

Energía (derivada)

Unidad del SI: Joule (J)

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg-m}^2/\text{s}^2$$
$$= 0.2390 \text{ cal}$$
$$= 1 \text{ C-V}$$
$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$
$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Presión (derivada)

Unidad del SI: Pascal (Pa)

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$
$$= 1 \text{ kg/m-s}^2$$
$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$
$$= 760 \text{ torr}$$
$$= 14.70 \text{ lb/in}^2$$
$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$
$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg}$$

Volumen (derivada)

Unidad del SI: metro cúbico (m^3)

$$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$
$$= 1 \text{ dm}^3$$
$$= 10^3 \text{ cm}^3$$
$$= 1.0567 \text{ qt}$$
$$1 \text{ gal} = 4 \text{ qt}$$
$$= 3.7854 \text{ L}$$
$$1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$$
$$1 \text{ in}^3 = 16.4 \text{ cm}^3$$

Carta de colores para elementos comunes



Iones comunes

Iones positivos (Cationes)

1+

amonio (NH_4^+)
cesio (Cs^+)
cobre(I) o cuproso (Cu^+)
hidrógeno (H^+)
litio (Li^+)
potasio (K^+)
plata (Ag^+)
sodio (Na^+)

2+

bario (Ba^{2+})
cadmio (Cd^{2+})
calcio (Ca^{2+})
cromo(II) o cromoso (Cr^{2+})
cobalto(II) o cobaltoso (Co^{2+})
cobre(II) o cúprico (Cu^{2+})
hierro(II) o ferroso (Fe^{2+})
plomo(II) o plumboso (Pb^{2+})
magnesio (Mg^{2+})
manganeso(II) o manganoso (Mn^{2+})
mercurio(I) o mercuroso (Hg_2^{2+})
mercurio(II) o mercúrico (Hg^{2+})
estroncio (Sr^{2+})
níquel(II) (Ni^{2+})
estaño(II) o estañoso (Sn^{2+})
zinc (Zn^{2+})

3+

aluminio (Al^{3+})
cromo(III) o crómico (Cr^{3+})
hierro(III) o férrico (Fe^{3+})

Iones negativos (Aniones)

1−

acetato (CH_3COO^- o $C_2H_3O_2^-$)
bromuro (Br^-)
clorato (ClO_3^-)
cloruro (Cl^-)
cianuro (CN^-)
dihidrógeno fosfato ($H_2PO_4^-$)
fluoruro (F^-)
hidruro (H^-)
hidrógeno carbonato o bicarbonato (HCO_3^-)
hidrógeno sulfito o bisulfito (HSO_3^-)
hidróxido (OH^-)
yoduro (I^-)
nitrato (NO_3^-)
nitrito (NO_2^-)
perclorato (ClO_4^-)
permanganato (MnO_4^-)
tiocianato (SCN^-)

2−

carbonato (CO_3^{2-})
cromato (CrO_4^{2-})
dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$)
hidrógeno fosfato (HPO_4^{2-})
óxido (O^{2-})
peróxido (O_2^{2-})
sulfato (SO_4^{2-})
sulfuro (S^{2-})
sulfito (SO_3^{2-})

3−

arsenato (AsO_4^{3-})
fosfato (PO_4^{3-})

Constantes fundamentales*

Unidad de masa atómica	1 uma	$= 1.660538782 \times 10^{-27}$ kg
	1 g	$= 6.02214179 \times 10^{23}$ uma
Número de Avogadro	N_A	$= 6.02214179 \times 10^{23}$/mol
Constante de Boltzmann	k	$= 1.3806504 \times 10^{-23}$ J/K
Carga del electrón	e	$= 1.602176487 \times 10^{-19}$ C
Constante de Faraday	F	$= 9.64853399 \times 10^{4}$ C/mol
Constante de los gases	R	= 0.082058205 L-atm/mol-K
		= 8.314472 J/mol-K
Masa del electrón	m_e	$= 5.48579909 \times 10^{-4}$ uma
		$= 9.10938215 \times 10^{-31}$ kg
Masa del neutrón	m_n	= 1.008664916 uma
		$= 1.674927211 \times 10^{-27}$ kg
Masa del protón	m_p	= 1.007276467 uma
		$= 1.672621637 \times 10^{-27}$ kg
Pi	π	= 3.1415927
Constante de Planck	h	$= 6.62606896 \times 10^{-34}$ J-s
Velocidad de la luz	c	$= 2.99792458 \times 10^{8}$ m/s

*Las constantes fundamentales están listadas en el sitio Web del National Institute of Standards and Technology: http://www.nist.gov/physlab/data/physicalconst.cfm

Química, la ciencia central ha sido el texto líder en química general durante décadas debido a la claridad de su redacción, su exactitud científica y su enfoque actualizado, así como por sus ejercicios sólidos y su consistencia en el nivel de cobertura.

La decimosegunda edición es resultado de la revisión más ambiciosa de este libro hasta el momento, y de la incorporación de nuevas ideas sobre cómo enseñar química, sin perder las características relevantes que han distinguido a este libro. Los elementos gráficos se mejoraron para hacer accesible la química mediante la visualización de conceptos. Los diseños nuevos en las ilustraciones integran más estrechamente los materiales fotográficos en las figuras que transmiten los principios químicos, en tanto que la nueva sección titulada **IMAGINE** formula preguntas para contestarse al examinar las figuras. La obra cuenta asimismo con descripciones de estrategias de resolución de problemas y destaca muchas aplicaciones importantes de la química en la vida cotidiana.

Química, la ciencia central ofrece las bases de la química moderna apoyadas en una serie de nuevas metodologías como el uso de Internet y de herramientas web, particularmente de MasteringChemistry®.



www.masteringchemistry.com

Consulte los recursos adicionales en el sitio web:
www.pearsonenespañol.com/brown


ISBN 978-607-32-2237-2